РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК · УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин,
Л. А. Маршук, Н. И. Ильиных

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИВЕДЕННОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ БАНК ДАННЫХ АСТРА. OWN

ЕКАТЕРИНБУРГ
1997

УДК 541.1

Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Маршук Л. А., Ильиных Н. И. **Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN).** Екатеринбург: УрО РАН, 1997. ISBN 5-7691-0665-2.

Описаны методы расчета основных термохимических свойств веществ. Представлено содержание банка данных АСТРА. OWN (~350 веществ), созданного в Институте металлургии УрО РАН для решения задач металлургии и химии методами термодинамического моделирования (ТМ) с использованием пакета АСТРА. Для каждого вещества приведены коэффициенты полинома, аппроксимирующего температурную зависимость приведенной энергии Гиббса (ТЗПЭГ) при 298—6000 К. Даны примеры расчета свойств фаз в системах Y—Ba—Cu—O и SrO—Bi_2O_3, а также использования банка данных АСТРА. OWN при изучении теоретических и прикладных проблем.

Монография предназначена для специалистов в области физической химии и термодинамики, исследователей, использующих ТМ и пакет АСТРА, студентов соответствующих специальностей высших учебных заведений.

Ответственный редактор

доктор химических наук **Г. К. Моисеев**

Рецензент

доктор химических наук, профессор **В. М. Жуковский**

ISBN 5-7691-0665-2

М $\frac{120(96)}{8П6(03)1993}$ ПВ—1997

ВВЕДЕНИЕ

Интегрированные компьютерные системы (ИКС), включающие банки данных (БД) термохимических свойств веществ и пакеты программ (ПП) для расчета равновесных состояний в многоэлементных гетерогенных неорганических системах, в настоящее время являются наиболее действенными и эффективными инструментами прикладной химической термодинамики [1—6]. К числу наиболее известных ИКС можно отнести MTDATA (Великобритания), THERDAS (Германия), TERMOCALC (Швеция), THERMODATA (Франция), FAST (Канада), MANLABS (США), CRIPO (Австралия), СТС с БД MELT 2 (Япония) [6, 7], АСТРА с БД АСТРА. BAS [8, 9]. Среди отечественных ИКС, по-видимому, наиболее распространена система, включающая ПП АСТРА с БД АСТРА. BAS [8, 9].

Эффективность и достоверность результатов использования ИКС для термодинамического моделирования (ТМ) в значительной степени определяются представительностью веществ в БД, а также точностью (достоверностью) и взаимной согласованностью свойств веществ [10].

Отечественным и зарубежным исследователям известна информационная система ИВТАНТЕРМО [11], созданная в Институте высоких температур РАН (Москва) на основе справочных данных [12]. Она содержит согласованные и прошедшие экспертную оценку термодинамические данные для нескольких тысяч индивидуальных конденсированных и газообразных элементов, соединений, радикалов и ионов. Практически все отечественные БД термохимических свойств включают те или другие разделы ИВТАНТЕРМО в соответствии с тематической направленностью исследований, проводимых пользователями БД. В частности, в Институте неорганической химии Сибирского отделения РАН (Новосибирск) сконструирован БД СМЭТ [13], ориентированный на решение прикладных задач микроэлектроники. Имеются другие БД, как правило, направленные на решение

конкретных практических проблем, например в металлургии [14, 15].

Большинство отечественных и зарубежных БД термохимических свойств веществ, за исключением информационной системы ИВТАНТЕРМО, кроме согласованных и прошедших экспертную оценку данных содержат сведения, заимствованные из текущих публикаций, а также данные о различных термохимических свойствах многих веществ, оцененные с использованием разнообразных расчетных методов, т. е. нуждающиеся в экспертной проверке и согласовании.

В Институте металлургии Уральского отделения РАН (Екатеринбург) при решении задач металлургии, химии, технологии неорганических материалов длительное время успешно используется разработанная здесь методология ТМ, сочетающая применение рациональных методов ТМ с возможностями ПП АСТРА, БД АСТРА. BAS и БД АСТРА. OWN [8—10, 16].

БД АСТРА. BAS практически полностью включает сведения из фундаментального справочного издания [12], а также данные, заимствованные из справочных публикаций [17] и приведенные к виду, который позволяет использовать их в программе.

При формировании состава систем для решения новых и нетрадиционных прикладных проблем мы (и, несомненно, многие другие пользователи различных ИКС и БД) постоянно испытываем недостаток информации о термохимических свойствах различных веществ — компонентов систем, т. е. эти сведения в БД АСТРА. BAS и других БД отсутствуют. Поиск необходимых экспериментальных данных в справочной литературе и периодических публикациях не всегда эффективен. К сожалению, многие источники информации, особенно зарубежной, недоступны. Качество, т. е. достоверность экспериментального определения ряда свойств различных веществ не всегда высокое, данные исследователей могут значительно различаться и требуют дополнительной экспертной оценки. Нет уверенности, что необходимые свойства каких-либо веществ определены и опубликованы и их поиск будет успешен. Во всех случаях этот необходимый этап подготовительной работы самый продолжительный, но практически никогда для новых систем мы не сможем решать новые задачи, ориентируясь только на этот путь получения информации.

Наиболее приемлемыми способами решения проблемы “информационного голода” оказываются целевые экспериментальные исследования по определению необходимых термохимических свойств веществ и применение различных расчетных приемов их оценки. Первый путь длителен, дорог и не всегда позволяет, как указывалось выше, получить достоверные и достаточно полные данные из-за погрешностей в определении составов исходных фаз и значительных затруднений при выполнении экспериментов при повышенных температурах и т. д. [18—20]. Самый главный его недостаток — потеря оперативности. Не исключая этого пути, для целей прикладного использования ИКС следует прибегнуть к более эффективному подходу, связанному с расчетной оценкой неизвестных термохимических свойств веществ. В пользу такого выбора можно привести следующие доводы: 1) разработаны методы расчета всех основных термохимических свойств конденсированных и газообразных веществ [18, 21—24]; 2) точность, или достоверность многих расчетных свойств по крайней мере сравнима, а в ряде случаев выше, чем получаемая на основании экспериментов [22, 24]; 3) для ряда веществ, в частности для газов при высоких температурах, свойства могут быть получены только расчетными методами [12]; 4) резко сокращаются время и средства, т. е. информация может быть получена оперативно любым пользователем ИКС, имеющим физико-химическую подготовку или образование этого профиля.

БД АСТРА. OWN содержит информацию о нескольких сотнях конденсированных и газообразных веществ, термохимические свойства которых частично или полностью получены расчетным путем. Многие сведения о свойствах заимствованы из различных справочных изданий и текущих публикаций. Для части веществ, содержащихся в БД, поиск известных в литературе данных и расчет неизвестных свойств выполнены нашими коллегами д. т. н. Д. И. Багдавадзе, д. х. н. Д. Ш. Цагарейшвили и д. х. н. А. А. Надирадзе из Института металлургии АН Республики Грузия (Тбилиси). Часть информации в БД касается свойств веществ, полученных после критического анализа данных различных исследователей (фазы в системах Y—Ba—Cu—O, SrO—Bi_2O_3, Fe—Si и некоторые другие соединения).

Выбор веществ определялся тематикой конкретных исследований, примеры которых приведены в книге. Практически все сведения о веществах БД использованы для формирования исходных систем при решении различных проблем и задач. Полу-

ченные при этом результаты позволяли моделировать и прогнозировать самые разнообразные процессы, предложить новые технологические схемы и решения.

В то же время для веществ, представляемых в БД, их термохимические свойства и ТЗПЭГ не являются корректной на современном уровне информацией, как, например данные для веществ в информационной системе ИВТАНТЕРМО. Свойства веществ нуждаются в корректировке, согласовании по мере поступления дополнительной информации. Поэтому мы назвали БД АСТРА. OWN дополнительным, или альтернативным БД.

Создание альтернативного БД получило одобрение специалистов, в частности доктора Х. Иококава (Национальный институт материалов и химических исследований, Тсукуба, Япония), профессора Я. Шестака (Институт физики АН Чешской Республики, Прага), профессора Б. Г. Трусова (Московский государственный технический университет), и мы рассчитываем на их участие при последующем пополнении БД АСТРА. OWN.

В первой главе нашей работы даны пояснения о форме записи термодинамической информации в БД, описаны некоторые расчетные методы оценки термохимических свойств, в том числе разработанные авторами. Во второй главе приведены процедуры расчета свойств для ряда веществ, а также некоторые примеры моделирования различных процессов с использованием информации БД АСТРА. OWN. В заключении обобщены и проанализированы вопросы, связанные с получением исходной термодинамической информации для выполнения компьютерных экспериментов. В приложении представлены список веществ и таблицы численных коэффициентов полиномов, аппроксимирующих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса этих веществ.

Мы будем признательны за все сделанные замечания и пожелания, поскольку сознаем, что при подготовке книги не удалось избежать различных неточностей и опечаток.

Введение, главы 1, 2 и заключение написаны Г. К. Моисеевым и Н. А. Ватолиным, приложения подготовлены Л. А. Маршук и Н. И. Ильиных под руководством Г. К. Моисеева. В подготовке рукописи к изданию большое участие приняла Л. К. Ригмант, которой авторы выражают искреннюю признательность. Авторы особо благодарны профессору, д. х. н. В. М. Жуковскому, который взял на себя труд рецензировать книгу и сделал ценные замечания по ее содержанию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1977. Т. 1.
2. Воронин Г. Ф. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1984.
3. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981.
4. Eriksson G. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25, N 7. P. 2651—2658.
5. Yokokawa H., Fujishige M., Ujiie S., Dokiya M. // Spec. Issue J. Nat. Chem. Laboratory Ind. 1988. V. 83. P. 121.
6. Bale C. W., Eriksson G.// Can. Metal. Quart. 1990. V. 29, N 2. P. 105—132.
7. Yokokawa H., Yamauchi S., Fujieda S. Computer Handling and Dissimination of Data / Ed. G. S. Glaeser. Elsevior, 1987.
8. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
9. Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Методические указания. Ч. I, II. Свердловск: Изд-во Урал. гос. ун-та, 1989.
10. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
11. Гурвич Л. В. // Вестн. АН СССР. 1988. № 3. С. 54—65.
12. Гурвич Л. В., Вейц Н. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. Изд. 3-е. М.: Наука, 1978—1982.
13. Титова Е. Ф., Титов В. А., Трунов А. А. и др. // Препринт Сибир. Отд. РАН. Институт неорг. химии. 1990. № 90—16.
14. Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий: Тез. докл. II Всесоюз. совещ. / Под ред. О. И. Бухтоярова, Э. В. Приходько, Д. Н. Тогобицкой. Курган, 1990.
15. Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии: Тез. докл. Всесоюз. совещ. / Под ред. С. П. Мочалова, К. М. Шакирова, В. П. Цымбала. Новокузнецк, 1991.
16. Moiseev G. K. // Thermochimica Acta. 1994. V. 245. P. 21—45.
17. JANAF Supplement // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. V. 3, N 2. P. 311—480; 1975. V. 4, N 1. P. 1—175; 1978. V. 7, N 3. P. 793—940; 1982. V. 11, N 3. P. 695—940.
18. Kubashevski O., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry. Fifth Ed. Oxford: Pergamon Press, 1983.
19. Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988.
20. Турчанин А. Г., Турчанин М. А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. М.: Металлургия, 1991.

21. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
22. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987.
23. Моисеев Г. К. // Деп. в ВИНИТИ. 1992. № 2845—В92.
24. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993.

Глава 1

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ В БД. НЕКОТОРЫЕ РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

1.1. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ В БД АСТРА. OWN

Сведения о каждом конкретном элементе, веществе, соединении в газообразном или конденсированном состояниях представлены в виде численных коэффициентов семичленного полинома, аппроксимирующего температурную зависимость приведенной энергии Гиббса [1].

Для j-го вещества

$$\Phi^*_{\text{п}j}(T) = S_j^0 - I_{\text{п}j}/T = \varphi_1 + \varphi_2 \cdot \ln X + \\ + \varphi_3 \cdot X^{-2} + \varphi_4 \cdot X^{-1} + \varphi_5 \cdot X + \varphi_6 X^2 + \varphi_7 X^3, \quad (1.1)$$

где S_j^0 — стандартная энтропия, $I_{\text{п}j}$ — полная энтальпия (ее содержание будет пояснено далее), φ_i — численные коэффициенты, $X = T \cdot 10^{-4}$, K. Следует отметить, что в БД АСТРА. BAS и БД АСТРА. OWN зависимость (1.1) всегда записывается в технической системе единиц [2, 3]. Для удобства пользователей пакетов АСТРА вся информация о зависимостях (1.1) веществ приведена в этой книге также в размерностях ТСЕ (кал — K — моль) (см. Приложение).

Для конденсированных веществ запись информации подобна приведенной в табл. 1.1 для Al_2O_3. В каждом температурном интервале $T_{\min} - T_{\max}$, характеризующем границы структурных (500 и 1200 K) превращений и фазовых переходов (2327 K), для функции (1.1) имеются разные наборы коэффициентов φ_i. Последним составляющим записи является величина

$$\Delta H^0_{298} — [H^0_{298} - H^0_0], \quad (1.2)$$

Таблица 1.1

Примеры записи информации о свойствах веществ в БД

Вещество	Интервалы температур, К		Коэффициенты в (1.1) (кал—К—моль)		
	T_{min}	T_{max}	φ_1	φ_2	φ_3
$K^*Al_2O_3$	298	500	64,133	23,197	–0,0031508
$K^*Al_2O_3$	500	1200	79,055	29,3211	–0,006004
$K^*Al_2O_3$	1200	2327	72,648	25,7103	0
$K^*Al_2O_3$	2327	6000	99,361	38,9343	0
$PdCl_2$	298	1000	103,646	11,6601	0
$PdCl_2$	1000	3000	107,676	13,4102	0
$PdCl_2$	3000	6000	108,723	14,2804	0

Вещество	Коэффициенты в (1.1) (кал—К—моль)				ΔH^0_{298} – – $[H^0_{298} - H^0_0]$, кал/моль	Взято по данным
	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7		
$K^*Al_2O_3$	0,70502	46,64	0	0	–402896	ИВТАНТЕРМО
$K^*Al_2O_3$	1,02933	8,223	0	0	–402896	—"—
$K^*Al_2O_3$	0,6627	19,802	0	0	–402896	—"—
$K^*Al_2O_3$	0,0053	0	0	0	–402896	—"—
$PdCl_2$	0,05754	10,2	0	0	26060	АСТРА. OWN
$PdCl_2$	0,145	1,451	0	0	26060	—"—
$PdCl_2$	0,2756	0	0	0	26060	—"—

где ΔH^0_{298} — стандартная энтальпия образования вещества из элементов, а $[H^0_{298} - H^0_0]$ — приращение энтальпии от 0 до 298,15 K. Для газообразных веществ запись информации подобна зависимости для $PdCl_2$, приведенной в табл. 1.1. В этом случае 1000 и 3000 K означают, что температурная зависимость теплоемкости газопаровой фазы в указанных температурных границах изменяется.

Почему используется именно такая форма записи? Сделаем краткие пояснения. Как известно [2, 3], универсальный алгоритм программы АСТРА (как ранние, так и современная версии) позволяет рассчитывать равновесный состав и свойства многоэлементных гетерофазных систем, заданных любыми двумя из шести параметров (*P, T, V, U, I, S* — давление, температура, объем, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия) и исходным составом. Как показано Г. Б. Синяревым [2, 4, 5], развивающим классические работы Горстманна и Гиббса [6—8], установление внутреннего равновесия в системе (химического и фазового) невозможно без достижения внешнего механического (работа системы или над системой), а также энергетического (обмен теплом) равновесий. Следовательно, системы, изначально заданные любой парой параметров из ряда *P, T, V, U, I, S* и исходным составом, всегда можно представить как изолированные системы с постоянными внутренней энергией (*U*) и объемом (*V*). Для таких систем, как известно, равновесное состояние характеризуется достижением в системе максимальной величины энтропии (S_{max}). Форма записи (1.1) для каждого возможного конденсированного / газообразного вещества при этом будет подобной и иметь размерность энтропии, что значительно облегчает составление алгоритма, выполнение расчетов и позволяет создать универсальную форму записи и хранения термодинамической информации.

Вторым важнейшим условием создания универсальной формы представления и хранения информации является введение понятия о полных термодинамических функциях [2, 4] (полные внутренняя энергия и энтальпия). Подробнее эти представления рассмотрены в [2, 3].

Если внутреннее химическое и фазовое равновесие в системе удается достигнуть, то эти процессы в общем случае получаются или протекают с изменением энергетического состояния компонентов систем. Изменения заключаются в трансформации как внутренней, так и химической энергии систем за счет преобразования ее химического состава.

Указанные энергетические превращения предложено [4] исследовать, вводя понятия полных внутренней энергии и энтальпии *i*-го индивидуального вещества ($U_{\text{п}i}$ и $I_{\text{п}i}$), под которыми понимаются суммы изменения внутренней энергии (энтальпии) и химической энергии ($\Delta Q_{i\text{хим}}$) в интервале от 0 до T, K, т. е.

$$U_{\text{п}i}(T) = \Delta U_i + \Delta Q_{i\text{хим}} = \int_0^T Cvi(T)\cdot dT + \Big|_0^T \Delta Q_{i\text{хим}} \text{ и}$$

$$I_{\text{п}i}(T) = \Delta H_i + \Delta Q_{i\text{хим}} = \int_0^T Cpi(T)\cdot dT + \Big|_0^T \Delta Q_{i\text{хим}}. \quad (1.3)$$

Если использовать общепринятые термохимические величины, то для каждого *i*-го индивидуального вещества основной энергетической характеристикой его химической индивидуальности (или химической энергии $\Delta Q_{i\text{хим}}$) является стандартная энтальпия образования из элементов — $\Delta H^0_{298}(i)$.

Для конденсированных веществ в интервале от 0 до T, К изменение химической энергии включает также тепловые эффекты аллотропных и фазовых превращений ($\sum \Delta H_{\text{ф.п}}$). Поскольку для конденсированных веществ $Cvi \approx Cpi$, то в общем виде

$$U_{\text{ш}i}(T) \approx I_{\text{ш}i}(T) = \int_0^T Cpi(T) \cdot dT + \Delta H^0_{298}(i) + \sum \Delta H_{\text{ф.п}}(i). \quad (1.4)$$

Для вещества в идеальном газообразном состоянии с учетом известного соотношения $I_i = \Delta U_i + R_0 T$:

$$U_{\text{ш}i}(T) = \int_0^T Cvi(T) \cdot dT + \Delta H^0_{298}(i) \text{ и}$$

$$I_{\text{ш}i}(T) = \int_0^T Cpi(T) \cdot dT + \Delta H^0_{298}(i) + R_0 T. \quad (1.5)$$

Использование полных внутренней энергии и энтальпии позволяет объяснить в форме записи о свойствах для каждого индивидуального вещества необходимость записи величины $\Delta H^0_{298} - [H^0_{298} - H^0_0]$ (см. (1.2)). Это показывает также, что, хотя базовой температурой является величина, равная 298,15 К, расчеты при необходимости могут быть выполнены и при более низких температурах.

Следует указать, что форма записи (1.1) свойств вещества обеспечивает хорошую точность аппроксимации, не превышающую погрешность определения самой величины $\Phi^*_j(T)$.

Благодаря зависимостям, которые существуют между термодинамическими функциями, коэффициенты φ_i могут использоваться также для определения $S^0_j(T)$, $[H_j(T) - H_j(0)]$ и $c_{pj}(\text{T})$ (кал—К—моль):

$$S^0_j(T) = \varphi_1 + \varphi_2(\ln X + 1) - \varphi_3 \cdot X^{-2} + \\ + 2\varphi_5 \cdot X + 3\varphi_6 \cdot X^2 + 4\varphi_7 \cdot X^3; \quad (1.6)$$

$$H_j(T) - H_j(0) = 10^4(\varphi_2 \cdot X - 2\varphi_3 \cdot X^{-1} + \\ + \varphi_4 - \varphi_5 \cdot X^2 + 2\varphi_6 \cdot X^3 + 3\varphi_7 \cdot X^4); \quad (1.7)$$

$$c_{pj}(\text{T}) = \varphi_2 + 2\varphi_3 \cdot X^{-2} + 2\varphi_5 \cdot X + 6\varphi_6 \cdot X^2 + 12\varphi_7 \cdot X^3; \quad (1.8)$$

где $X = T \cdot 10^{-4}$, К.

Подбор коэффициентов φ_i в (1.1) производится методом наименьших квадратов. Для уменьшения погрешностей аппроксимации энтропии, энтальпии и теплоемкости определение коэффициентов полиномов должно осуществляться не только по значениям $\varphi_j(T)$, но и по уравнениям (1.6)—(1.8), если известны температурные зависимости $c_{pj} = f(T)$.

Для расчета и записи в БД информации о веществе в пакете АСТРА Б. Г. Трусовым (МГТУ) создана специальная подпрограмма ТЕРМОС [2].

Естественно, принятая в БД АСТРА. BAS и АСТРА. OWN форма записи информации о веществе не единственная. Для широко применяемых программ на основе алгоритмов минимизации ΔG систем (параметры P и T), разработанных Г. Эрикссоном (см., например [9—12]), для каждого определенного вещества составляется зависимость [9]:

$$(g^0/RT)_j = (1/R)[(G^0 - H^0_{298})/T] + \Delta H^0_{298}/RT, \quad (1.9)$$

где g^0 — химический потенциал в стандартных условиях; G^0 — свободная энергия Гиббса в стандартных условиях; H^0_{298} эквивалентно приращению энтальпии $[H^0_{298} - H^0_0]$; ΔH^0_{298} — стандартная энтальпия образования вещества из элементов.

Для программ, основанных на использовании констант равновесия независимых реакций в системе при задаваемых параметрах P и T (см., например, [13, 14]), необходимо знать температурные зависимости констант равновесия соответствующих реакций.

1.2. ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЗПЭГ ДЛЯ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДПРОГРАММЫ ТЕРМОС ПАКЕТА АСТРА

1.2.1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Приведенные ниже методы и алгоритмы, разработанные Б. Г. Трусовым [2], нельзя рассматривать как исчерпывающее руководство по статистическим методам расчета термодинамических функций. Это, как указывает автор, сводка расчетных выражений для интересующих нас свойств индивидуальных веществ. Для газообразных молекул предлагаются приближенные и довольно простые выражения, следующие из простейших моделей

описания взаимодействия частиц. Такие способы вычисления термодинамических функций обеспечивают относительно невысокую точность результатов, но зато позволяют ограничиться и небольшим количеством исходных молекулярных постоянных. Расчетные соотношения заимствованы из [15—17]. Молекулярные постоянные и термохимические константы, необходимые для вычисления термодинамических свойств, приводятся, например, в [18, 19].

Определение термодинамических свойств атомов и ионов производится путем непосредственного суммирования по электронным состояниям. Расчетные формулы для нахождения изобарно-изотермического потенциала, энтропии, энтальпии и удельной теплоемкости имеют следующий вид:

$$\Phi_i^*(T) = \frac{3}{2}R_0\ln M + \frac{5}{2}R_0\ln T + R_0\ln\sum A - 30{,}4713; \qquad (1.10)$$

$$S_i^0(T) = \frac{3}{2}R_0\ln M + R_0\ln T + R_0\ln\sum A - 9{,}6853 + $$
$$+ 1{,}4388\,\frac{R_0}{T}\frac{\Sigma B}{\Sigma A}; \qquad (1.11)$$

$$H_i(T) - H_i(0) = \frac{5}{2}R_0 \cdot \mathrm{T} + 1{,}4388 R_0\,\frac{\Sigma B}{\Sigma A}; \qquad (1.12)$$

$$c_{pi}(T) = \frac{5}{2}R_0 + R_0\left(\frac{1{,}4388}{T}\right)^2\left[\frac{\Sigma C}{\Sigma A} - \left(\frac{\Sigma B}{\Sigma A}\right)^2\right], \qquad (1.13)$$

где

$$\sum A = \sum_i g_i \exp(-1{,}4388 \in_i/T); \qquad (1.14)$$

$$\sum B = \sum_i g_i \in_i \exp(-1{,}4388 \in_i/T); \qquad (1.15)$$

$$\sum C = \sum_i g_i \in_i^2 \exp(-1{,}4388 \in_i/T); \qquad (1.16)$$

M — атомная масса; $\in_i$ — энергия i-го состояния, см$^{-1}$; g_i — статистическая масса i-го состояния; R_0 = 8,3144 Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

Размерности величин, получаемых по формулам (1.10)—(1.16), представлены в системе СИ (Дж—моль—К).

Определение термодинамических свойств газообразных молекул в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор. Эта модель, как указывает Б. Г. Трусов [2], простейшая при описании уровней энергии молекул. В соответствии с ней вращательные, колебательные и поступательные движения считаются не зависящими друг от друга и электронного состояния. Поэтому для термодинамических свойств справедливы следующие соотношения:

$$\Phi_i^*(T) = \Phi^*_{i\,\text{пост}} + \Phi^*_{i\,\text{вр}} + \Phi^*_{i\,\text{кол}} + \Phi^*_{i\,\text{эл}}; \qquad (1.17)$$

$$S_i^0(T) = S_{i\,\text{пост}} + S_{i\,\text{вр}} + S_{i\,\text{кол}} + S_{i\,\text{эл}}; \qquad (1.18)$$

$$c_{pi}(T) = c_{pi\,\text{пост}} + c_{pi\,\text{вр}} + c_{pi\,\text{кол}} + c_{pi\,\text{эл}}; \qquad (1.19)$$

$$H_i(T) - H_i(0) = [S_i^0(T) - \Phi_i^*(T)]T. \qquad (1.20)$$

Поступательные составляющие термодинамических функций вычисляются по уравнениям

$$\Phi^*_{i\,\text{пост}} = \frac{3}{2}R_0\ln M + \frac{5}{2}R_0\ln T - 30{,}4713; \qquad (1.21)$$

$$S_{i\,\text{пост}} = \frac{3}{2}R_0\ln M + \frac{5}{2}R_0\ln T - 9{,}6853; \qquad (1.22)$$

$$c_{pi\,\text{пост}} = \frac{5}{2}R_0. \qquad (1.23)$$

Эти выражения справедливы как для двухатомных, так и для многоатомных молекул.

Колебательные составляющие получаются суммированием по всем частотам колебания молекул, число которых равно ($3n - 5$) для линейных молекул и ($3n - 6$) для нелинейных (n — число атомов):

$$\Phi^*_{i\,\text{кол}} = -R_0\ln\left(1 - \exp\left[-\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}\right]\right); \qquad (1.24)$$

$$S_{i\,\text{кол}} = R_0\left\{\frac{(\Theta_{\text{кол}}/T)\exp(-\Theta_{\text{кол}}/T)}{1 - \exp(-\Theta_{\text{кол}}/T)} - \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}\right)\right]\right\}; \qquad (1.25)$$

$$c_{pi\,кол} = R_0 \left(\frac{\Theta_{кол}}{T} \right)^2 \left\{ \frac{\exp(-\Theta_{кол}/T)}{[1-\exp(-\Theta_{кол}/T)]^2} \right\}, \qquad (1.26)$$

где $\Theta_{кол} = 1{,}4388 \cdot \omega_0$ — колебательная температура, K; $\omega_0 = \omega_e - \omega_e \cdot x_e$; ω_0, ω_e — частота колебаний в нулевом состоянии и в состоянии минимальной потенциальной энергии; $\omega_e \cdot x_e$ — постоянная ангармоничности.

Вращательные составляющие термодинамических функций различны для линейных и нелинейных молекул. Для линейных

$$\Phi^*_{i\,вр} = R_0 \ln \left\{ \frac{T}{\sigma \cdot \Theta_{вр}} \left(1 + \frac{\Theta_{вр}}{3T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_{вр}}{T} \right)^2 \right) \right\}; \qquad (1.27)$$

$$S_{i\,вр} = \Phi^*_{i\,вр} + \frac{R_0}{\left[1 + (\Theta_{вр}/3T) + \frac{1}{15}(\Theta_{вр}/T)^2 \right]}; \qquad (1.28)$$

$$c_{pi\,вр} = \frac{R_0}{\left[1 + (\Theta_{вр}/3T) + \frac{1}{15}(\Theta_{вр}/T)^2 \right]} \times$$

$$\times \left[2 - \frac{1}{\left[1 + (\Theta_{вр}/3T) + \frac{1}{15}(\Theta_{вр}/T)^2 \right]} \right], \qquad (1.29)$$

где $\Theta_{вр} = 1{,}4388 \cdot B_e$ — характеристическая температура ротатора, K; $B_e = 27{,}9932/J$ — вращательная постоянная, см$^{-1}$; J — момент инерции молекулы, г·см^2, для двухатомных молекул он определяется только массой атомов и межатомным расстоянием: $J = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2 \cdot 1{,}6596 \cdot 10^{-40}$ г·см^2. Для трехатомных линейных молекул момент инерции может быть определен по формулам, приведенным в [20].

Для нелинейных многоатомных молекул справедливы формулы

$$\Phi^*_{i\,вр} = R_0 \ln \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{T^3 \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdot 10^{120}}{20796{,}6}}; \qquad (1.30)$$

$$S_{i\,вр} = \Phi^*_{i\,вр} + \frac{3}{2} R_0; \qquad (1.31)$$

$$c_{pi\,вр} = \frac{3}{2} R_0. \qquad (1.32)$$

Здесь $I_1 \cdot I_2 \cdot I_3$ — произведение моментов инерции, г^3·см^6; σ — число симметрии. Обе характеристики зависят от взаимного расположения атомов и могут быть определены с использованием формул, приведенных в [20].

Электронные составляющие термодинамических функций, как и для атомов, определяются суммированием по состояниям

$$\Phi^*_{i\,эл} = R_0 \ln \Sigma A, \; S^*_{i\,эл} = R_0 \ln \Sigma A + 1{,}4388 \frac{R_0}{T} \frac{\Sigma A}{\Sigma B},$$

$$c_{pi\,эл} = R_0 \left(\frac{1{,}4388}{T} \right)^2 \left[\frac{\Sigma C}{\Sigma A} - \left(\frac{\Sigma B}{\Sigma A} \right)^2 \right]. \qquad (1.33)$$

Статистические массы g_i определяются электронным строением молекулы и зависят от суммарного спина всех ее электронов и от взаимодействия движения электронов и ядер молекулы.

Связь между типом состояния и статистической массой устанавливается следующим образом:

Тип состояния	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^2\Delta$	$^3\Delta$	$^1\Phi$
Статистическая масса	1	2	3	2	4	6	2	4	6	2 и т. д.

Определение термодинамических свойств двухатомных молекул по методу Майера и Гипперта — Майера приводит к более точным результатам, чем для модели жесткого ротатора — гармонического осциллятора. И хотя возникающие при этом погрешности больше, чем при непосредственном суммировании по энергетическим состояниям, метод удобен благодаря малым затратам времени для расчетов.

Вклад поступательного и вращательного движений в термодинамические функции описывается выражениями

$$(H_i(T) - H_i(0))_{\text{пост-вр}} = \frac{7}{2}R_0T + 0{,}47958\,R_0T\left(\frac{B}{T}\right) - 0{,}046\,R_0T\left(\frac{B}{T}\right)^2; \qquad (1.34)$$

$$(c_{pi})_{\text{пост-вр}} = \frac{7}{2}R_0 + 0{,}046\,R_0T\left(\frac{B}{T}\right)^2; \qquad (1.35)$$

$$(S_i)_{\text{пост-вр}} = \frac{3}{2}R_0\ln M + \frac{5}{2}R_0\ln T - R_0\ln B\sigma/T - 0{,}023\left(\frac{B}{T}\right)^2 - 0{,}05287\,R_0,\ B = B_e - \frac{\alpha_e}{2}. \qquad (1.36)$$

Колебательные составляющие термодинамических функций рассчитываются по формулам (1.24)—(1.26), а электронные — с помощью уравнений (1.12) и (1.33).

Поправки на ангармоничность в этом методе вычисляются с помощью следующих алгебраических соотношений:

$$(H_i(T) - H_i(0))_{\text{анг}} = R_0T\left[\frac{8\gamma}{U} + \frac{U\left(\delta e^U - 2x\right)}{\left(e^U - 1\right)^2} + \frac{4xU^5e^U}{\left(e^U - 1\right)^3}\right]; \qquad (1.37)$$

$$(c_{pi})_{\text{анг}} = R_0\left[\frac{16\gamma}{U} - \frac{\left(\delta U^2e^U\right)}{\left(e^U - 1\right)^2} + \frac{U^2e^U\left(2\delta e^U - 4XU - 8x\right)}{\left(e^U - 1\right)^3} + \frac{12XU^3e^{2U}}{\left(e^U - 1\right)^4}\right]; \qquad (1.38)$$

$$(S_i)_{\text{анг}} = R_0\left[\frac{16\gamma}{U} + \frac{\delta}{e^U - 1} + \frac{\delta Ue^U}{\left(e^U - 1\right)^2} + \frac{4XU^2e^U}{\left(e^U - 1\right)^3}\right],$$

где $X = \omega_e x_e/\omega$; $\delta = d_e/B_e$; $\gamma = B_e/\omega_e$; $U = (1{,}4388/T)\cdot(\omega_e - 2\omega_e \cdot x_e)$.

Для окончательного определения свойств производится суммирование всех составляющих:

$$H_i(T) - H_i(0) = (H_i(T) - H_i(0))_{\text{пост-вр}} + (H_i(T) - H_i(0))_{\text{анг}} + (H_i(T) - H_i(0))_{\text{эл}} + R_0Ue^UT/(1-e^{-U}); \qquad (1.39)$$

$$c_{pi} = (c_{pi})_{\text{пост-вр}} + (c_{pi})_{\text{анг}} + (c_{pi})_{\text{эл}} + (c_{pi})_{\text{кол}}; \qquad (1.40)$$

$$S_i^0(T) = (S_i)_{\text{пост-вр}} + (S_i)_{\text{анг}} + (S_i)_{\text{эл}} + (S_i)_{\text{кол}}; \qquad (1.41)$$

$$\Phi_i^*(T) = S_i^0(T) - [H_i(T) - H_i(0)]/T. \qquad (1.42)$$

Эти методы расчета свойств реализованы в алгоритме подпрограммы ТЕРМОС пакета АСТРА. Более подробную информацию можно получить с помощью сервис-подпрограмм этого пакета, а также из [2].

1.2.2. РАСЧЕТ И АППРОКСИМАЦИЯ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПОЛИНОМАМИ (1.1)

Для подготовки и записи в БД термодинамической информации каждого индивидуального вещества в подпрограмме ТЕРМОС имеются специальные модули [2]. В последнем варианте пакета АСТРА-4ПЭВМ вызов различных вариантов обработки осуществляется по директиве info.exe. После выбора варианта расчета (или записи готовых свойств в БД и т. д.) задаются директивы, составляется список необходимых свойств вещества и выполняется выбранная операция.

Допускаются следующие директивы:

<INSI, <INTE — директива, определяющая систему единиц, использованную при задании собственно исходных данных (СИ или техническая); по умолчанию выполняется < INSI;

<PRSI, <PRTE — задание печати рассчитанных результатов в единицах измерения СИ или технической системы единиц; по умолчанию предполагается PRSI.

Директивы замыкаются знаком >.

Таблица 1.2

Ключевые слова для задания исходных данных к расчету (по [2])

Переменная	Ключевое слово (идентификатор)	Название
ΔH^0_{298}	DH	Теплота образования индивидуального вещества
$\Delta H^0_{298} - H^0_0$	H298	Приращение энтальпии от 0 до 298,15 К
S^0_{298}	S298	Стандартная энтропия
σ	SIG	Число симметрии молекулы
$\theta_{вр}$	TBP	Характеристическая температура ротатора, К
B_e	BE	Вращательная постоянная молекулы в состоянии минимальной потенциальной энергии, К
$I \cdot 10^{40}$	I	Момент инерции двухатомной молекулы, г·см^2
r	R	Межатомное расстояние двухатомной молекулы
$I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdot 10^{120}$	I123	Произведение моментов инерции для многоатомных молекул, г·см^6
$\omega_e X_e$	OXE	Постоянная ангармонического осциллятора, см$^{-1}$
α_e	AE	Постоянная колебательно-вращательного взаимодействия, см$^{-1}$
T^*	T*	Характерная температура, К
$S^0(T^*)$	S*	Значение энтропии индивидуального вещества при $T = T^*$
$H(T^*) - H(\mathrm{O})$	H*	Значение энтальпии индивидуального вещества при $T = T^*$
$T_{пл}$	ТПЛ	Температура плавления конденсированного вещества, К
$\Delta H_{пл}$	НПЛ	Теплота плавления вещества, находящегося в конденсированном состоянии
$T_{ф1}$, $T_{ф2}$, $T_{ф3}$	ТФ1, ТФ2, ТФ3	Температура фазовых переходов для конденсированных веществ
$\Delta H_{ф1}$, $\Delta H_{ф2}$, $\Delta H_{ф3}$	НФ1, НФ2, НФ3	Теплоты фазовых переходов для конденсированных веществ
ω_e	OE	Частота колебаний двухатомной молекулы в состоянии минимальной потенциальной энергии, см$^{-1}$
ε	EPS	Допустимая погрешность аппроксимации Ф*(Т); по умолчанию $\varepsilon = 0{,}01$
g_i	*G*	Статистическая масса энергетических уровней (состояний)
E_i	E	Энергии электронных состояний атома (молекулы), см$^{-1}$
ω_k	OM	Частоты колебаний молекулы, см$^{-1}$

Окончание таблицы 1.2

Переменная	Ключевое слово (идентификатор)	Название
$\Phi^*(T_j)$	Ф	Значения приведенного изобарно-изотермического потенциала
$c_p(T_j)$	CP	Значения удельной теплоемкости
$H(T_j) - H(\mathrm{O})$	H	Значения энтальпии
$S^0(T_j)$	S	Значения энтропии
T_j	T	Значения температуры, соответствующие вводимым табличным значениям
—	FK	Коэффициенты полинома, аппроксимирующего $\Phi^*(T)$
—	CPK	Коэффициенты полинома, аппроксимирующего $c_p(T)$

Исходная информация к расчету должна следовать за списком директив. Она состоит из ключевых слов (идентификаторов переменных) и численных значений. За названием переменной должен следовать знак =, а после него через запятую записывается одно или несколько чисел. Конец исходных данных обозначается символом ;. Список допустимых ключевых слов приведен в табл. 1.2.

Использование конкретных типов расчета осуществляется различными вариантами в зависимости от агрегатного состояния вещества, набора доступных исходных данных. Ниже приведены некоторые примеры заданий.

(i) Вычислить термодинамические свойства монооксида хрома, используя следующие термохимические и молекулярные постоянные: ΔH^0_{298} = 45 000 кал/моль; ω_e = 898,8 см$^{-1}$; B_e = 0,5286 см$^{-1}$; $\omega_e x_e$ = 6,5 см$^{-1}$; α_e = 0,005 см$^{-1}$; ϵ_i = 0; 16 584 см$^{-1}$; g_i = 10; 10. Расчет выполнить с шагом по температуре 50 К в интервале 500—5000 К.

Набор исходных данных должен быть следующим:

<INTE>
ХИМ = CR10, ТОБР = 45 000, OE = 898,8, BE = 5286, OXE = 6,5, AE = 005, SIG = 1, E = 0.16584, *G* = 10, 10, *T* = 500, 5000, 50;

(ii) Вычислить и аппроксимировать термодинамические функции газообразной молекулы MoO_2 в диапазоне 300—5000 К

с шагом 100°. Известны следующие термохимические и молекулярные постоянные: $\Delta H^0_{298} = -3100$ кал/моль; $\sigma = 2$; $I_1I_2I_3 = 7{,}75 \cdot 10^{-115}$ г^3·см^6; $\omega_к$ = 970, 300, 990 см$^{-1}$; ϵ_i = 0; 13 000; 25 000 см$^{-1}$; g_i = 3; 6; 6.

Набор исходных данных должен иметь вид:

<INTE>
ХИМ = МО102, T = 300, 5000, 10, DH = –3100, SIG = 2,
I123 = 775 000, OM = 970, 300, 990, E = 0,13000, 25 000, *G* = 3, 6, 6;

(iii) Аппроксимировать термодинамические свойства конденсированного $BaCl_2$ с использованием табличных значений теплоемкости.

T, K	Дж/(К·моль)	*T*, K	Дж/(К·моль)	*T*, K	Дж/(К·моль)
298	75,140	800	84,299	1235	123,8
300	75,195	900	86,625	1235	125,5
400	77,329	1000	89,471	1500	125,5
500	78,856	1100	93,529	6000	125,5
600	80,425	1199	123,8		
700	82,232	1200	123,8		

В качестве опорных значений термодинамических параметров предлагается выбрать величины энтропии и энтальпии при *T* = 298 К: *T*∗ = 298K; *H*∗ = 16707 Дж/моль; *S*∗ = 123,666 Дж/(К·моль). Для $BaCl_2$ $\Delta H^0_{298} = -858500$ Дж/моль; $H^0_{298} - H^0_0 = 16707$ Дж/моль; $T_{пл}$ = 1235 К; $\Delta H_{пл}$ = 1600 Дж/моль; температура фазового перехода $T_{ф1}$ = 1198 К и $\Delta H_{ф1}$ = 16900 Дж/моль.

Необходимый набор исходных данных имеет вид:

<INSI>
ХИМ = К∗ ВА1Сl2, DH = – 858500, H298 = 16707, ТПЛ = 1235, НПЛ = 16000, ТФ1 = 1198, НФ1 = 16900, *T*∗ = 298, *H*∗ = 16707, *S*∗ = 123.666, СР = 75.14, 75.195, 77.329, 78.856, 80.425, 82.232, 84.299, 86.625, 89.471, 93.529, 123.8, 123.8, 123.8, 125.5, 125.5, 125.5, *T* = 298, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1199, 1200, 1235, 1235, 1500, 6000;

(iiii) Для оксида CoO в конденсированном состоянии ΔH^0_{298} = 56 760 кал/моль, $H^0_{298} - H^0_0$ = 2250 кал/моль; $T_{пл}$ = 2078 К, $\Delta H_{пл}$ = 12 000 кал/моль.

Теплоемкость $c_p = 11{,}54 + 20{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}4 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ кал/(К·моль) при *T* = 298—2078 К и c_p = 15,5 кал/(моль·К) при *T* > 2078 К.

Опорной температурой рекомендуется выбрать *T*∗ = 298 К, $H* = H^0_{298} - H^0_0$ = 2250 кал/моль; $S* = S^0_{298}$ = 12,5 кал/(К·моль).

Необходимый набор исходных данных имеет вид:

<INTE<PRTE>
ХИМ = К∗СО10, DH = –56760; H298 = 2250, ТПЛ = 2078, НПЛ = 12 000, *T*∗ =298, *H*∗ = 2250, *S*∗ = 12,5, СРК = 298, 2078, 11.54, 0204, 40 000, 0, 0, 2078, 6000, 15.5, 0, 0, 0, 0;

1.3. НЕКОТОРЫЕ РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В этом разделе представлена в сжатом виде информация о различных известных методах расчета, часто и широко используемых. Более подробно описаны некоторые методы и процедуры расчетов свойств, предложенные авторами.

Последовательность описания расчетных методов такова: энтропия, приращение энтальпии $H^0_{298} - H^0_0$, теплоемкость, характеристики фазовых превращений — температура и изменение энтальпии, стандартная энтальпия образования веществ. Многие методы ранее описаны в обзорах [21—23].

1.3.1. ЭНТРОПИЯ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

1.3.1.1. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Инкрементный метод Латимера [24]. Для ионных соединений энтропия рассчитывается из величин, эмпирически найденных для катиона и аниона соединения. В табл. 1.3 и 1.4 приведены данные для расчетов. Пример расчета для $Al_2(SO_4)_3$: $S^0_{298} = 2 \times 8 + 3 \times 13{,}7 = 57$ кал/(К·моль).

Инкрементный метод Кумока [25]. В табл. 1.5 и 1.6 представлены инкременты S^0_{298} и c^0_{p298} катионов и анионов соответственно. S^0_{298} рассчитывается по схеме: $\Delta S_к \cdot n_к + \Delta S_а \cdot n_а$. Автором [25] выполнена большая работа по корреляции величин инкрементов методом наименьших квадратов для значительного объема данных. Инкрементный метод определения энтропии ионных соединений описан также в [26].

Таблица 1.3

Составляющие катионов для S^0_{298}

Элемент	S, кал/К	Элемент	S, кал/К	Элемент	S, кал/К	Элемент	S, кал/К
Ag	12,8	Eu	14,1	Nb	12,2	Sm	14,1
Al	8,0	Fe	10,4	Nd	13,9	Sn	13,1
As	11,45	Ga	11,2	Ni	10,5	Sr	12,0
Au	15,3	Cd	14,3	Os	15,1	Ta	14,9
B	4,9	Ge	11,3	Pb	15,5	Tb	14,3
Ba	13,1	Hf	14,8	Pd	12,7	Te	(13,4)*
Be	4,4	Hg	15,4	Pr	13,8	Th	15,9
Bi	15,6	Ho	14,5	Pt	15,2	Ti	9,8
C	5,2	In	13,0	Ra	15,8	Te	15,4
Ca	9,3	Ir	15,2	Rb	11,9	U	16,0
Cd	12,9	K	9,2	Re	15,0	V	10,1
Ce	13,8	La	13,8	Rh	12,5	W	15,0
Co	10,6	Li	3,5	Ru	12,5	Y	12,0
Cr	10,2	Lu	14,8	S	(8,5)*	Yb	14,7
Cs	13,6	Mg	7,6	Sb	13,2	Zn	10,9
Cu	10,8	Mn	10,3	Sc	9,7	Zr	12,1
Dy	14,4	Mo	12,3	Se	(11,6)*		
Er	14,5	Na	7,5	Si	8,1		

* Оценочные данные.

Таблица 1.4

Составляющие анионов для S^0_{298}

Анион	S, кал/К, при заряде катиона				Анион	S, кал/К, при заряде катиона			
	1	2	3	4		1	2	3	4
F^-	5,3	4,4	4,0	4,6	SO_4^{2-}	22,0	17,2	13,7	10,0
Cl^-	9,7	8,1	6,9	8,1	Se^{2-}	10,1	7,1	8,0	7,8
Br^-	13,0	10,9	9,9	10,7	Te^{2-}	10,9	10,2	10,3	8,8
I^-	14,6	13,6	12,5	13,0	CO_3^{2-}	15,2	11,4	8,0	—
OH^-	5,0	4,5	3,0	—	SiO_3^{2-}	14,5	10,5	7,0	—
O^{2-}	1,3	0,5	0,5	1,0	PO_4^{3-}	24,0	17,0	12,0	—
S^{2-}	8,0	5,0	5,15	3,65					

Таблица 1.5

Составляющие катионов для S^0_{298} и c^0_{p298}, Дж/К

Катион	S	c_p	Катион	S	c_p	Катион	S	c_p
$^*H_2O$	41,2	40,8	Au^+	49,7	—	Al^{3+}	104,0	17,6
$^*NH_3$	65,4	—	Au^{3+}	40,4	—	Ga^{2+}	31,4	(22,75)*
NO^+	80,6	70,4	Be^{2+}	2,7	12,6	Ga^{3+}	29,8	21,6
						Ga^+	(39,3)*	(23,9)*
NH_4^+	65,8	56,2	Mg^{2+}	16,5	22,2	In^+	53,3	23,7
Li^+	14,5	20,7	Ca^{2+}	32,0	27,3	In^{2+}	47,0	26,5
Na^+	34,6	26,8	Sr^{2+}	43,0	29,3	In^{3+}	38,5	25,7
K^+	47,2	28,0	Ba^{2+}	53,6	28,4	Tl^+	68,7	30,9
Rb^+	56,0	30,8	Ra^{2+}	61,0	29,6	Tl^{3+}	48,7	—
Cs^+	67,6	31,1	Zn^{2+}	34,2	25,5	Sc^{3+}	20,5	21,2
Fr^+	78,6	29,5	Cd^{2+}	46,4	28,0	Y^{3+}	30,8	24,0
Cu^+	42,7	25,5	Hg_2^{2+}	124,7	52,6	Y^{2+}	32,2	22,5
Cu^{2+}	36,5	25,0	Hg^{2+}	64,3	27,7	La^{2+}	42,0	29,5
Ag^+	58,7	28,6	B^{3+}	4,7	6,1	La^{3+}	40,4	29,3
Ce^{2+}	48,8	27,6	UO_2^{2+}	77,3	64,6	Bi^{3+}	52,8	29,0
Ce^{3+}	48,0	31,4	Np^{4+}	55,2	32,7	Cr^{2+}	36,4	21,0
Ce^{4+}	42,5	28,2	Pu^{2+}	53,5	40,7	Cr^{3+}	25,8	29,1
Pr^{3+}	55,4	31,5	Pu^{3+}	50,5	28,4	Cr^{4+}	25,6	21,8
Nd^{3+}	48,2	28,3	Pu^{4+}	57,1	35,1	Mo^{2+}	33,1	23,6
Pm^{3+}	56,8	31,4	Ti^{2+}	23,3	21,3	Mo^{4+}	19,3	21,4
Sm^{2+}	51,3	35,7	Ti^{3+}	23,7	23,3	W^{4+}	28,8	21,6
Sm^{3+}	50,0	34,4	Ti^{4+}	29,1	25,5	Tc^{4+}	42,9	30,5
Eu^{2+}	68,0	29,1	Zr^{2+}	35,0	24,7	Mn^{2+}	46,5	27,9
Eu^{3+}	49,3	33,3	Zr^{3+}	31,0	25,0	Mn^{3+}	34,7	25,0
Gd^{3+}	53,7	27,8	Zr^{4+}	23,6	22,9	Mn^{4+}	28,4	21,2
Tb^{3+}	59,0	33,0	Hf^{4+}	32,7	20,2	Re^{4+}	39,3	—
Tb^{2+}	65,1	24,3	Si^{4+}	16,9	12,1	Fe^{2+}	42,3	28,7
Tb^{4+}	67,1	—	Ge^{2+}	36,7	25,8	Fe^{3+}	27,6	26,2
Dy^{2+}	55,2	84,0	Ge^{4+}	26,4	23,0	Co^{2+}	37,6	31,3
Dy^{3+}	58,9	31,0	Sn^{2+}	51,9	27,8	Co^{3+}	12,5	12,4
Ho^{2+}	46,2	26,1	Sn^{4+}	37,3	25,8	Ni^{2+}	28,6	26,7
Ho^{3+}	60,1	29,6	Pb^{2+}	62,6	29,3	Ni^{3+}	28,0	—

Окончание таблицы 1.5

Катион	S	c_p	Катион	S	c_p	Катион	S	c_p
Er^{3+}	58,1	29,1	Pb^{4+}	47,3	26,9	Pd^{2+}	35,5	20,6
Tm^{3+}	54,6	33,3	V^{2+}	25,2	21,6	Pt^{4+}	28,2	24,2
Yb^{2+}	51,1	29,0	V^{3+}	27,1	25,0	**Me^4N^+	151,1	135,1
Yb^{3+}	53,0	32,6	V^{4+}	26,9	23,9			
Lu^{3+}	36,5	28,7	Nb^{3+}	27,6	23,0			
Th^{2+}	47,9	26,1	Nb^{4+}	31,7	23,5			
Th^{3+}	43,8	29,7	Nb^{5+}	41,8	26,7			
Th^{4+}	41,5	28,2	NbO_2^+	57,3	58,8			
U^{2+}	53,0	30,0	NbO^{3+}	31,4	47,6			
U^{3+}	54,4	34,1	Ta^{3+}	41,0	27,7			
U^{4+}	55,1	30,8	Ta^{5+}	43,0	26,3			
U^{5+}	47,8	33,8	As^{3+}	39,5	26,7			
U^{6+}	58,8	34,2	Sb^{3+}	50,2	30,3			

* Нейтральная группа атомов, входящая в состав соединения.
** В группе атомов Me^+ и N^{-3}.

Таблица 1.6

Составляющие анионов для S^0_{298}, Дж/К

Анион	S	c_p	Анион	S	c_p	Анион	S	c_p
H^-	4,6	6,7	SeO_3^{2-}	75,0	72,5	HCO_2^-	64,6	53,6
D^-	5,6	10,6	SeO_4^{2-}	87,0	86,6	$CH_3CO_2^-$	88,0	51,9
T^-	11,5	16,4	Te^{2-}	50,6	24,8	$C_2H_5CO_2^-$	128,4	112,4
F^-	23,0	20,3	TeO_3^{2-}	92,2	—	Si^{4-}	21,4	23,4
NF_2^-	62,2	51,4	N^{3-}	12,3	15,5	SiO_4^{4-}	62,7	73,5
Cl^-	37,7	24,0	N_3^-	61,5	50,0	$Si_2O_5^{2-}$	94,8	103,8
ClO_2^-	75,3	58,8	NH_2^-	42,3	39,4	SiO_3^{2-}	50,3	59,3
ClO_3^-	95,1	72,1	NO_2^-	88,8	46,9	SiF_6^{2-}	153,3	134,5
ClO_4^-	99,2	79,8	NO_3^-	76,9	62,1	GeO_3^{2-}	63,0	68,2
Br^-	50,0	25,4	P^{3-}	21,5	21,1	GeO_4^{4-}	74,9	—
BrO_3^-	98,8	77,5	P_2^{2-}	26,0	—	$SnCl_6^{2-}$	—	165,0
BrO_4^-	122,9	92,1	PO_3^-	59,4	66,0	B^{3-}	30,0	11,7
I^-	58,4	26,5	PO_4^{3-}	68,6	73,9	BO_3^{3-}	45,0	52,0

Окончание таблицы 1.6

Анион	S	c_p	Анион	S	c_p	Анион	S	c_p
I_3^-	168,5	—	HPO_4^{2-}	76,5	77,6	BO_2^-	36,7	40,3
IO_3^-	97,1	77,9	$H_2PO_4^-$	92,5	91,2	BF_4^-	116,9	86,5
IO_4^-	126,5	93,3	$D_2PO_4^-$	106,0	106,9	BH_4^-	66,6	63,4
At^-	72,8	24,9	$P_2O_7^{4-}$	127,5	138,8	$B_4O_7^{2-}$	116,4	134,3
OH^-	24,7	26,4	PF_6^-	177,3	120,0	AlH_6^{3-}	58,6	68,0
O^{2-}	11,7	16,7	As^{3-}	34,0	23,9	AlH_4^-	64,43	61,7
O_2^-	74,9	47,4	AsO_3^-	71,4	—	$AlCl_4^-$	150,6	115,0
O_2^{2-}	30,9	33,7	AsO_4^{3-}	87,5	89,1	AlO_2^-	33,5	47,4
O_3^-	62,3	47,9	$HAsO_4^-$	93,3	—	AlF_6^{3-}	141,3	137,9
S^{2-}	27,6	21,6	$H_2AsO_4^-$	106,4	96,8	GaO_2^-	49,2	—
S_2^{2-}	44,3	42,2	$As_2O_7^{4-}$	149,3	—	GaH_4^-	82,5	68,9
S_5^{2-}	162,5	109,8	Sb^{3-}	46,7	25,4	BeF_3^-	74,7	72,7
SO_3^{2-}	75,1	67,0	Bi^{3-}	52,9	23,4	BeF_4^{2-}	109,7	96,1
SO_4^{2-}	74,5	73,9	O^{4-}	4,7	14,1	$CuCl_4^{2-}$	178,4	123,0
HSO_4^-	85,7	—	C_2^{2-}	36,0	34,4	AgI_3^-	237,2	101,6
SO_4F^-	134,2	132,4	CN^-	80,2	38,8	UO_3^-	100,3	82,1
$S_2O_3^{2-}$	44,6	60,6	OCN^-	58,3	59,8	UO_4^{2-}	104,3	97,9
$S_2O_7^{2-}$	146,9	—	SCN^-	86,5	60,5	$U_2O_7^{2-}$	199,5	171,4
$S_2O_8^{2-}$	184,4	157,9	CO_3^{2-}	54,0	52,3	TiO_3^{2-}	59,1	71,9
$S_4O_6^{2-}$	215,4	174,7	HCO_3^-	65,3	61,4	TiO_4^{4-}	76,9	85,9
Se^{2-}	41,2	23,8	$C_2O_4^{2-}$	73,1	79,6	$Ti_2O_5^{2-}$	104,6	120,8
ZrO_3^{2-}	67,5	73,4	$Mo_2O_7^{2-}$	173,2	163,6	$CoCl_4^{2-}$	203,6	122,8
HfO_3^{2-}	77,3	—	WO_4^{2-}	90,3	89,7	$Co(CN)_6^{3-}$	260,1	223,9
VO_3^-	73,3	70,9	$W_2O_7^{2-}$	185,2	161,3	$PtCl_3^{2-}$	86,0	—
VO_4^{3-}	90,0	87,74	MnO_2^-	56,1	—	$PtCl_6^{2-}$	239,6	149,6
$V_2O_7^{4-}$	168,0	158,9	MnO_4^-	124,6	91,1	$PtBr_6^{2-}$	298,9	163,8
NbO_3^-	77,8	74,9	MnO_4^{2-}	—	86,8			
TaO_3^-	74,9	79,8	MnO_4^{3-}	—	97,5			
CrO_2^-	45,3	52,4	TcO_4^-	117,6	95,3			
CrO_3^{3-}	—	84,9	ReO_4^-	115,6	96,4			
CrO_4^{2-}	94,6	86,4	$ReCl_6^{2-}$	177,4	158,6			
$Cr_2O_7^{2-}$	191,2	166,5	$ReBr_6^{2-}$	360,7	170,9			
MoO_3^{2-}	65,9	—	FeO_2^-	53,6	59,7			
MoO_4^{2-}	97,2	89,8	$Fe(CN)_6^{3-}$	279,5	232,4			

Некоторые эмпирические формулы для расчета S^0_{298}. На основе анализа известных данных были найдены [27] средние величины $\bar{S}^0_{298}$ для различных соединений с одинаковым числом атомов в молекуле (не более 8):

$$\lg\bar{S}^0_{298} = 0{,}875 + 0{,}725 \cdot A, \text{ кал/(К·моль)}, \qquad (1.43)$$

где A — число атомов в молекуле. Средние отклонения величин, рассчитанных по (1.43), составляют не более ±35 %.

Согласно [28],

$$S^0_{298} = A\lg M + B, \qquad (1.44)$$

где M — молекулярная масса, A и B — эмпирические постоянные для подобных соединений. По известным значениям энтропии для двух веществ из группы подобных соединений находят значения A и B и затем рассчитывают неизвестные величины энтропии для остальных веществ в группе.

В [29] предложено уравнение для оценки энтропии галоидных солей и сульфидов

$$S^0_{298}\sqrt[3]{c^{\,0}_{p\,298}} \approx \text{const} = 4{,}9n, \qquad (1.45)$$

где n — число атомов в соединении.

Для оценки S^0_{298} для большого числа соединений можно использовать аддитивные методы, т. е. представлять энтропию соединения как аддитивную сумму его составляющих. В частности, корректные результаты получены для упорядоченных сплавов, силикатов, интерметаллидов, теллуридов, селенидов, бинарных оксидов [29]. В [30] показано, что для керамических сверхпроводников и сопутствующих фаз в системе YBaCuO этот подход также применим наряду с методом инкрементов [31].

В [32] предложены эмпирические уравнения для хлоридов металлов как функции их молекулярных масс, кал/(К·моль):

$$\begin{aligned} &\text{MeCl}, S^0_{298} = 15{,}0 \lg M - 9{,}1;\\ &\text{MeCl}_2, S^0_{298} = 24{,}2 \lg M - 26{,}2;\\ &\text{MeCl}_3, S^0_{298} = 23{,}8 \lg M - 22{,}4;\\ &\text{MeCl}_4, S^0_{298} = 81{,}9 \lg M - 149{,}0. \end{aligned} \qquad (1.46)$$

К числу эмпирических методов оценки S^0_{298} относится также формула Герца [21]

$$S^0_{298} = K_\text{г}(M/c^0_{p298})^{1/3}m, \text{ Дж/(К·моль)}, \qquad (1.47)$$

где M — молекулярная масса соединения; m — число атомов в соединении; $K_\text{г}$ — постоянная Герца, которую авторы [21] предлагают для различных классов неорганических соединений принимать следующей: для боридов — 10,23, карбидов — 13,12, нитридов — 16,15, оксидов — 19,18, сульфидов — 26,92, силицидов — 18,78, фторидов — 22,68, хлоридов — 29,81, бромидов — 33,18, иодидов — 33,38.

Согласно [23], для вольфраматов редкоземельных металлов предложено следующее уравнение:

$$S^0_{298} = \bar{S}^0_{298}/[0{,}8 + 0{,}9N_A(1 - N_A)^{5/6}], \text{ кал/(К·моль)}, \qquad (1.48)$$

где $\bar{S}^0_{298} = X \cdot S^0_{298}(R_2O_3) + Y \cdot S^0_{298}(WO_3)$; X и Y — стехиометрические коэффициенты; N_A — мольная доля R_2O_3 в соединении.

Ряд графических методов определения стандартной энтропии кристаллических веществ описан в [26].

Предлагается зависимость

$$S^0_{298} = a\ln(M^2/\rho) + b, \qquad (1.49)$$

где M и ρ — молекулярная масса и плотность; a и b — постоянные для однотипных соединений (метод Филипина).

Связь между мольными массами элементов и энтропией найдена Трэдвеллом и Модерли [26]:

$$S^0_{298} = a(\ln M_\text{к} + b\ln M_a) + c, \qquad (1.50)$$

где $M_\text{к}$ и M_a — мольные массы элементов, играющих в соединении роль катиона и аниона; a, b и c — постоянные для однотипных веществ.

Стандартная энтропия твердых веществ как функция их мольного объема

$$S^0_{298} = aV^b = a(M/\rho)^b \qquad (1.51)$$

предложена Туркдоганом и Пирсоном. Константа a зависит от класса соединений, b — от типа соединения и положения катиона в периодической системе [21].

1.3.1.2. ГАЗООБРАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В [33] рекомендованы следующие эмпирические уравнения для расчета S^0_{298} (кал/(К·моль)) в зависимости от молекулярной массы (M) и числа атомов в молекуле (n):

n	S^0_{298}, %	
1	$26{,}5 + 79\lg M$, ±1,6;	
2	$24{,}2 + 16{,}3\lg M$, ±1,4;	
3	$9 + 26{,}7\lg M$, ±1,8;	(1.52)
4	$1{,}8 + 35\lg M$, ±1,6;	
5	$-31{,}5 + 49{,}5\lg M$, ±2,7.	

В [29] для двухатомных газов предложено уравнение

$$S^0_{298} = 220{,}8 + 0{,}18M - 1005M^{-1}, \text{ Дж/(К·моль)}, \quad (1.53)$$

где M — молекулярная масса 20—300;
для многоатомных газов

$$S^0_{298} = 163 + 1{,}42M - 26\cdot 10^{-4}\cdot M^2, \text{ Дж/(К·моль)}. \quad (1.54)$$

В [21] рекомендовано уравнение для газов различного состава

$$\ln S^0_{298} = a\ln M + b, \text{ Дж/(К·моль)}, \quad (1.55)$$

величины постоянных a и b которого приведены ниже:

Тип	a	b	±δ, %
AB	0,067	5,13	3,0
AB_2	0,14	4,97	2,7
AB_3	0,19	4,79	2,8
AB_4	0,24	4,55	2,5
AB_5	0,30	4,23	3,5
AB_6	0,31	4,14	3,6

Для оценки средних $\bar{S}^0_{298}$ в зависимости от числа атомов в молекуле предлагается соотношение [34]

$$\bar{S}^0_{298} \approx 33{,}5 + 8{,}0n, \text{ кал/(К·моль)} \quad (1.56)$$

для n = 1—8.

1.3.2. ПРИРАЩЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ $H^0_{298} - H^0_0$

1.3.2.1. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Простейшим способом оценки величины $H^0_{298} - H^0_0$ является использование уравнения [22]

$$H^0_{298} - H^0_0 \approx 0{,}5\cdot c^0_{p298}\cdot 298{,}15, \quad (1.57)$$

полученного в предположении, что в интервале 0—298,15 К теплоемкость вещества изменяется линейно от нуля до величины c^0_{p298}.

В [35] предложены на основе анализа большого массива известных данных следующие уравнения:
для бинарных неорганических соединений

$$H^0_{298} - H^0_0 = 204\cdot S^0_{298}\exp(-S^0_{298}/23{,}5), \text{ кал/г-атом}; \quad (1.58)$$

для более сложных соединений

$$H^0_{298} - H^0_0 = 216\cdot S^0_{298}\exp(-S^0_{298}/17{,}0), \text{ кал/г-атом}. \quad (1.59)$$

В [22] предложены следующие зависимости:
для оксидов

$$H^0_{298} - H^0_0 \approx 326{,}7 + 721{,}67n, \text{ кал/моль}; n = 2—8; \quad (1.60)$$

для хлоридов

$$H^0_{298} - H^0_0 \approx -600 + 1350n, \text{ кал/моль}; n = 2—6; \quad (1.61)$$

1.3.2.2. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Для оценки приращения энтальпии можно использовать уравнение (1.57).

В [22] в этих целях предложены эмпирические уравнения:
для газообразных оксидов

$$H^0_{298} - H^0_0 \approx 1410 + 420n, \text{ кал/моль}; \quad (1.62)$$

для хлоридов

$$H^0_{298} - H^0_0 \approx 700 + 735n, \text{ кал/моль}, \quad (1.63)$$

где n — число атомов в молекуле соединения.

1.3.3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

1.3.3.1. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Стандартные значения c^0_{p298} для многих соединений могут быть рассчитаны инкрементным методом Кумока [25] (см. табл. 1.5 и 1.6) и методом Касенова [36].

В [36] предложен комплексный метод расчета ΔH^0_{298}, S^0_{298} и ΔG^0_{298} с использованием стандартных справочных данных по инкрементам катионов, полученных для водных растворов при бесконечном разбавлении ($F^0_{298}[\mathrm{Me}^{n+}]$).

$$F^0_{298}[\mathrm{Me}_x\mathrm{X}_n]cr = mF^0_{298}[\mathrm{Me}^{n+}]K + n \cdot F^i_{298}[X^{m-}], \qquad (1.64)$$

где K — фактор подобия. На основе фактора подобия

$$c^0_{p298}[\mathrm{Me}_x\mathrm{X}_n]/S^i_{298}[\mathrm{Me}_x\mathrm{X}_n] = \mathrm{Q} \qquad (1.65)$$

выражение для расчета стандартной теплоемкости солей предложено следующим:

$$c^0_{p298}[\mathrm{Me}_x\mathrm{X}_n]_{cr} = mS^0_{298}[\mathrm{Me}^{n+}]\mathrm{K}\cdot\mathrm{Q} + nc^i_{p298}\,[\mathrm{X}^{m-}]. \qquad (1.66)$$

Значения инкрементов анионов c^i_{p298} $[\mathrm{X}^{m-}]$ для солей щелочных металлов даны в табл. 1.7 вместе с величинами K и Q. Как указывалось, величины Me^{n+} могут быть взяты из справочной литературы, например [37].

По данным [26], для оценки стандартной теплоемкости можно использовать зависимость

$$c^0_{p298}/c_{p\,\text{пл}} \approx (298/T_{\text{пл}})^{1/4}. \qquad (1.67)$$

Согласно [21],

$$c^0_{p298} \approx K \cdot m/T^{1/4}_{\text{пл}},\ \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}, \qquad (1.68)$$

где m — число атомов в молекуле кристаллического вещества и $K = 138$. Рекомендуется авторами для галогенидов, оксидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (точность ±6,5 % на массиве из 200 соединений).

Таблица 1.7

Величины инкрементов анионов (K и Q) для расчета c^0_{p298}

Анион	Дж/(К·моль)	K	Q	Анион	Дж/(К·моль)	K	Q
ClO_3^-	60,5 ± 2,6	0,548	0,674	$CH_3CO_2^-$	47,0	0,848	0,633
ClO_4^-	79,9 ± 6,6	0,570	0,734	AlO_2^-	–77,3	1,558	1,079
BrO_3^-	66,3 ± 7,9	0,593	0,678	MnO_4^{2-}	78,7	0,578	0,694
IO_3^-	58,0 ± 5,8	0,707	0,678	ReO_4^-	94,6 ± 0,8	0,556	0,835
*SO_4^{2-}	9,6 ± 0,8	0,771	0,688	$Cr_2O_7^{2-}$	124,2 ± 3,0	0,632	0,727
*SO_3^{2-}	32,8 ± 2,3	1,034	0,67	MoO_4^{2-}	20,5 ± 3,4	0,769	0,744
Se_3^{2-}	–1,8 ± 0,2	0,84	0,855	WO_4^{2-}	48,5	0,573	0,867
NO_3^-	62,4 ± 2,2	0,557	0,761	*CrO_4^{2-}	27,4 ± 3,1	0,746	0,68
NO_2^-	52,3 ± 3,0	0,644	0,582	F^-	–6,7 ± 0,4	0,752	0,646
*$P_2O_7^{4-}$	–88,5 ± 19,8	1,004	0,757	Cl^-	21,5 ± 5,2	0,609	0,625
*CO_3^{2-}	–37,6 ± 4,7	1,009	0,664	Br^-	27,3 ± 4,9	0,594	0,552
$C_2O_4^{2-}$	25,9	0,811	1,090	I^-	34,4 ± 5,2	0,559	0,552

* Для соединений с K, Rb и Cs.

Температурную зависимость теплоемкости кристаллических веществ обычно представляют как

$$c_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \qquad (1.69)$$

Существует много методов для определения зависимости (1.69). Выделим некоторые из них.

Метод Эрдоса и Черны, по сведениям, взятым из [21], основан на использовании одного значения теплоемкости исследуемого вещества и зависимости (1.69) для эталонного вещества, имеющего одинаковую стехиометрию с исследуемым (формульное подобие) $c_{p\,0} = a_0 + b_0 \cdot T + c_0 T^{-2}$. Тогда для исследуемого соединения

$$c_{px} = a_0 + b_0 KT + c_0 K^{-2} \cdot T^{-2}, \qquad (1.70)$$

где K — коэффициент подобия, равный соотношению температур эталона и изучаемого вещества, при котором их теплоемкости равны. Обычно известна для вещества c^0_{p298}. Тогда $K = T_0/298$, где T_0, при которой $c_{p0}(T_0) = c_{px}(298)$.

Широкое применение получил аддитивный метод Неймана—Коппа, когда складывают мольные теплоемкости простых составляющих соединения

$$c_p(AqB_r) \approx qc_p(A) + rc_p(B). \qquad (1.71)$$

Согласно [21], метод Нейманна — Коппа позволяет определять теплоемкости интерметаллидов (±4,0 %), силицидов (±5,5 %), боридов и карбидов (± 8 %) (массив 200 соединений). По данным [38, 39], его можно использовать для расчета теплоемкостей сложных оксидов, в частности в системах Y—Ba—Cu—O, Sr—Bi—Cu—O.

В [40] предложен метод оценки коэффициентов в уравнении (1.69) при допущениях, что $c_{p\,\text{пл}} = 30{,}4m$ (Дж/(К·моль)) и коэффициент c равен $4{,}19 \cdot 10^5 m$, где m — число атомов в молекуле соединения, а величина температуры плавления известна.

Если c^0_{p298} известно, то

$$c = 4{,}19 \cdot 10^5 \cdot m,$$
$$b = (25{,}64m + 19 \cdot 10^5 mT^{-2} - c^0_{p298})/(T_{\text{пл}} - 298), \qquad (1.72)$$
$$a = c^0_{p298} - 298 \cdot b + 4{,}71m.$$

Для массива из 180 соединений, если величина c^0_{p298} определена надежно, точность расчетов составляет ±8,3 %.

Авторами [41] предложены следующие уравнения для расчета:

$$c_p = [5{,}5 + 0{,}125(T/\tau)]/[1 + (\tau/T)^3], \text{ кал/(К·г-атом)}, \qquad (1.73)$$

где $\tau \approx 0{,}228\Theta$ (Θ — температура Дебая). Можно оценить

$$\Theta/T_{\text{пл}} \approx 0{,}35;\ \Theta \approx 0{,}35\ T_{\text{пл}} \text{ и } \tau \approx 0{,}0798\ T_{\text{пл}}. \qquad (1.74)$$

Таким образом, для расчетов необходимо знать только $T_{\text{пл}}$. Тогда

$$a = 5{,}5;\ b = 0{,}125/\tau \text{ и } c = (5{,}5 + 37{,}25/\tau - c^0_{p298})298^2. \qquad (1.75)$$

Если известна величина c^0_{p298}, то из табл. 1.8 можно найти величину τ и облегчить определение коэффициентов в уравнении (1.69).

Таблица 1.8

Значения функций $c_{pat} = f(T/\tau)$

T/τ	c_p	T/τ	c_p	T/τ	c_p	T/τ	c_p	T/τ	c_p
40	10,5	15	7,373	3,0	5,665	1,0	2,813	0,5	0,618
39	10,375	14	7,247	2,9	5,632	0,98	2,726	0,48	0,554
38	10,250	13	7,122	2,8	5,595	0,96	2,638	0,46	0,493
37	10,125	12	6,996	2,7	5,556	0,94	2,549	0,44	0,436
36	10,0	11	6,870	2,6	5,511	0,92	2,458	0,42	0,383
35	9,815	10	6,743	2,5	5,463	0,90	2,366	0,40	0,334
34	9,75	9,5	6,68	2,4	5,409	0,88	2,274	0,39	0,311
33	9,625	9,0	6,616	2,3	5,348	0,86	2,180	0,38	0,289
32	9,5	8,5	6,552	2,2	5,279	0,84	2,086	0,37	0,267
31	9,375	8,0	6,487	2,1	5,201	0,82	1,991	0,36	0,247
30	9,25	7,5	6,422	2,0	5,111	0,80	1,892	0,35	0,228
29	9,125	7,0	6,356	1,9	5,007	0,78	1,801	0,34	0,210
28	9,000	6,5	6,29	1,8	4,887	0,76	1,707	0,33	0,192
27	8,875	6,0	6,221	1,7	4,746	0,74	1,613	0,32	0,176
26	8,75	5,5	6,151	1,6	4,581	0,72	1,519	0,31	0,16
25	8,624	5,0	6,076	1,5	4,387	0,7	1,427	0,30	0,146
24	8,499	4,8	6,045	1,45	4,278	0,68	1,336	0,29	0,132
23	8,374	4,6	6,013	1,4	4,159	0,66	1,247	0,28	0,119
22	8,249	4,4	5,980	1,35	4,031	0,64	1,159	0,27	0,107
21	8,124	4,2	5,945	1,30	3,891	0,62	1,073	0,26	0,0956
20	7,999	4,0	5,908	1,25	3,741	0,60	0,99	0,25	0,0851
19	7,874	3,8	5,868	1,20	3,579	0,58	0,91	0,24	0,0754
18	7,749	3,6	5,825	1,15	3,405	0,56	0,832	0,20	0,0439
17	7,623	3,4	5,778	1,10	3,219	0,54	0,757	0,15	0,0186
16	7,498	3,2	5,725	1,05	3,021	0,52	0,686	0,1	0,0055

Если экспериментальная кривая $c_p = f(T)$ в интервале 0—298 К известна, тогда с применением $(\partial c_p/\partial T)_{p,\,298}$ для $T = 298$ К, а также при известном значении $T_{\text{пл}}$ для расчета коэффициентов в (1.69) можно использовать следующие зависимости [26], (кал—К—моль):

$$b = 0{,}25(c^0_{p298}/T_{\text{пл}})(T_{\text{пл}}/298)^{1/4},$$
$$c = 0{,}132 \cdot 10^8(\partial c_p/\partial T) - b, \qquad (1.76)$$
$$a = c^0_{p298} - b \cdot 298 + c \cdot 298^{-2}.$$

При известных $T_{пл}$, c^0_{p298} и Θ_D (температура Дебая) коэффициенты в (1.69) можно оценить, используя уравнения работы [42], (кал—К—моль):

$$a = n(5{,}96 - 0{,}3\ c^0_{p298} \cdot \Theta_D/n \cdot T_{пл}),$$
$$b = 0{,}34\ c^0_{p298}/T_{пл}, \qquad (1.77)$$
$$c = n \cdot 0{,}9(a + b \cdot 298 - c^0_{p298}/n)10^5,$$

где n — число атомов в молекуле соединения; Θ_D — характеристическая дебаевская температура, найденная для соединений с помощью функций Дебая (см., например, [21]).

На базе анализа известных данных в [27] предложены уравнения, (кал—К—моль):

$$c_p = (7A + 2) - (1{,}16A - 1)10^{-3}T^{-1} + (1{,}333A - 66)10^3T^{-2},\quad A = 1—13,$$
$$c_p = (7A + 2) - (1{,}6A - 1)10^{-3}T^{-1} + (280A - 2000)10^3T^{-2},\quad A = 13—24, \qquad (1.78)$$

где A — число атомов в молекуле.

Средняя ошибка составляет ±15 %.

Для многих практических целей, а также при термодинамическом моделировании теплоемкость веществ при $T > T_{пл}$ часто принимается постоянной. При ее оценке для веществ, у которых $T_{пл} \geq 150$ °С и отсутствуют кристаллические модификации до этих температур, К. Келли [43] предложил эмпирическое правило:

$$c_p \text{ расплава} \approx c_p \text{ при } T_{пл}, \text{ Дж/(К·г-атом)}. \qquad (1.79)$$

По данным [33], для всех кристаллических веществ при температуре плавления $c_p = 30{,}32 \pm 2{,}1$ Дж/(К·г-атом).

Согласно [44], при $T_{пл}$ более точно

$$c_p(l) = c_p(cr)_{Tпл} + 1/4\Delta S_{пл}, \qquad (1.80)$$

где $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл}/T_{пл}$.

Как указано в [45], для точных расчетов $c_p(l)$ молекулярных жидкостей необходимо знать следующие характеристики ве-

Таблица 1.9

Атомные составляющие $c_p(l)$, Дж/(К·моль).

Элемент	c_p	Элемент	c_p	Элемент	c_p
Ag	33,5	Ge	33,6	Re	41,1
Al	32,2	H	18,0	S	31,0
As	40,2	Hg	34,7	Sb	43,5
B	28,0	I	33,5	Si	18,0
Ba	41,9	In	29,3	Sn	37,3
Be	46,0	Mg	33,0	Ta	38,9
Bi	41,4	Mo	18,8	Tc	42,7
Br	33,5	N	25,1	Te	39,7
C	11,7	Nb	35,2	Ti	21,3
Cd	39,8	Ni	38,1	U	33,5
Cl	31,4	0	25,1	V	23,0
Cr	40,3	Os	34,3	W	16,7
Cu	45,6	P	23,5	Zn	38,8
F	29,3	Pb	42,7	Zr	33,1
Fe	41,0	Pu	44,8		

ществ: T и ΔH кипения, T критическую и c_p^v — изобарическую теплоемкость паровой фазы над веществом. Тогда

$$c_p(l) = 0{,}5865\left[\Delta H_{кип} + \int_{T_{кип}}^{T_{кр}} c_p^v \cdot dt\right]/(T_{кр} - T_{кип}), \text{ Дж/(К·моль)}. \qquad (1.81)$$

Для оценки теплоемкости

$$c_p(l) \approx c^v_{p\ кип} \cdot T_{кип}/0{,}65, \text{ Дж/(К·моль)}, \qquad (1.82)$$

где $c^v_{p\ кип}$ — теплоемкость пара при $T_{кип}$.

Для оценки $c_p(l)$, как указано в [45], может быть использовано правило Нейманна — Коппа. Атомные составляющие приведены в табл. 1.9.

Следует отметить, что число методов для оценки или расчета $c_p(l)$ очень невелико. Поэтому многие исследователи используют различные эмпирические наблюдения [29]. Для простых расплавленных веществ (элементов) $c_p(l) \approx 7{,}4—7{,}5$ кал/(К· г-атом), для неорганических соединений — 8—8,1. Нитраты и сульфаты имеют $c_p(l) \approx 5—7$ кал/(К· г-атом), бораты, титанаты, хлораты и

другие соли кислородсодержащих кислот 7,5—9,0 гидроксиды и силикаты — 7 кал/(К· г-атом).

Нами проверена применимость различных расчетных методов для определения теплоемкости сложных оксидов в кристаллическом [38] и жидком [46] состояниях. Для оценки теплоемкости продуктов инконгруэнтного плавления по реакциям

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = B_bO_m(l) + A_aC_cO_{y-m-q}(cr) + qO_2 \quad (1.83)$$

с образованием кристаллов, жидкой фазы и кислорода и

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = A_aO_m(l) + B_bC_cO_{y-m-q}(l) + qO_2 \quad (1.84)$$

с образованием двух несмешивающихся жидкостей и кислорода предложены следующие уравнения, Дж/(К·г-атом):

$$\begin{gathered}\bar{c}_p^{at}(l) \approx c_p^{at}[B_bO_m(cr)]N[B_bO_m(cr)] + \\ + c_p^{at}[A_aC_cO_{y-m-q}(l)]N[A_aC_cO_{y-m-q}(l)] \text{ и} \quad (1.85)\\ \bar{c}_p^{at}(l) \approx c_p^{at}[A_aO_m(l)]N[A_aO_m(l)] + \\ + c_p^{at}[B_bC_cO_{y-m-q}(l)]N[B_bC_cO_{y-m-q}(l)], \quad (1.86)\end{gathered}$$

где $c_p^{at} = c_p/n$ (n — число атомов в молекуле соединения); $N(i)$ — мольная доля i-й составляющей сложного оксида; $c_p^{at}[i(cr)]$ — теплоемкость кристаллической фазы при $T = T$ инконгруэнтного плавления, а величина $c_p^{at}[i(l)]$ рассчитывается по уравнению (1.80).

Для оценки теплоемкости продуктов конгруэнтного плавления по реакции

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = A_aB_bC_cO_y(l) \approx A_aO_m(l) + B_bO_n(l) + C_cO_{y-m-n} \quad (1.87)$$

предложено уравнение

$$\bar{c}_p^{at}(l) \approx \Sigma c_{pi}^{at}(l)N_i, \quad (1.88)$$

где для i-го соединения c_p^{at} рассчитывается по уравнению (1.80).

Было показано, что для инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся сложных оксидов в системе Y—Ba—Cu—O $\bar{c}_p^{at}$ составляет 31,166 ± 0,166 Дж/(К·г-атом), что хорошо согласуется с эмпирическим правилом К. Келли.

1.3.3.2. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Для большинства газов с простыми молекулами теплоемкости рассчитаны до 6000—20 000 К и приведены в справочной литературе.

Для одноатомных газов c^0_{p298} = 5 кал/(К·моль), для двухатомных — 7 кал/(К · моль). Согласно [33], для двухатомных газов с массой $M \le 40$ температурная зависимость при 298—2300 К описывается уравнением (кал—К—моль)

$$c_p \approx 6{,}7 + 1 \cdot 10^{-3}T; \quad (1.89)$$

для газов с $M > 100$ в этом интервале температур $c_p \approx$ ≈ 9 кал/(К·моль).

В [45] для оценки стандартной теплоемкости газообразных веществ рекомендованы уравнения:

$$а)\ c^0_{p298} = c_{p\max}(6{,}47 \cdot 10^{-4} \cdot T_{\text{кип}} + 0{,}571), \text{ Дж/(К·моль)}, \quad (1.90)$$

где $c_{p\max}$ рассчитывается для линейных и нелинейных молекул по уравнениям

$$c_{p\max} = R_0(3m - 1{,}5),\ c_{p\max} = R_0(3m - 2) \quad (1.91)$$

(R_0 — газовая постоянная; m — число атомов в молекуле);

$$б)\ \ln c^0_{p298} = a\ln M + b, \text{ Дж/(К·моль)}, \quad (1.92)$$

где M — молекулярная масса соединения AB_n, а коэффициенты a и b приведены ниже:

	AB_2	AB_3	AB_4	AB_5	AB_6
a	0,114	0,137	0,158	0,182	0,205
b	3,380	3,527	3,655	3,660	3,677

В [34] для расчета усредненных температурных зависимостей идеальных газов с разным числом атомов в молекуле (A) предложены следующие уравнения, кал/(К·моль):

$$\begin{gathered}c_p \approx (6{,}2A - 4) - (1{,}5A - 3{,}5)10^{-3}T^{-1} + \\ + (0{,}046A - 0{,}05)10^6T^{-2},\ A = 2—7, \\ c_p \approx (6{,}2A - 4) - (2{,}82A - 15{,}7)10^{-3}T^{-1} + \\ + (0{,}386A - 2{,}46)10^6T^{-2},\ A = 7—24.\end{gathered} \quad (1.93)$$

1.3.4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ: ТЕМПЕРАТУРА И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ

Приведем некоторые данные об оценке в основном температур плавления и соответствующих тепловых эффектов для кристаллических веществ. Более подробную информацию об оценке температур кипения и сопровождающих их тепловых эффектов, в том числе для молекулярных неорганических веществ, можно найти, например, в [21, 45].

1.3.4.1. ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Определение $T_{пл}$ расчетным путем (как и экспериментальным) представляет значительные трудности. Поэтому можно говорить только о методах оценки этих величин при использовании различных допущений.

В [47] показано на основе анализа большого количества различных соединений, что для сложного соединения

$$T_{пл} \approx K\Sigma N_i \cdot T_{пл}(i), \quad (1.94)$$

где N_i — мольная доля и $T_{пл}(i)$ — температура плавления i-го простого соединения (элемента), входящего в сложное. На базе различия коэффициента K выделено три группы соединений.

(i) $K = 0{,}984$ — простые соединения из элементов с C, Si, B, S, P, Se, Te, Cr, Ni, Zn, Ge, Sb, Cd, Bi и т. д. Среднее отклонение $T_{пл}$, рассчитанной по (1.94), от экспериментально полученных составляет ±11 %.

(ii) $K = 0{,}80$ — соединения, которые могут быть описаны как соли кислородных кислот или суммы простых оксидов (анионные группы WO_4^{2-}, TiO_3^{2-}, TiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, BO_2^-, BO_3^{2-}, $B_2O_5^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, FeO_2^-, SiO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, AlO_2^-, NbO_3^- и т. д. Среднее отклонение ±7,5 %.

(iii) $K = 0{,}924$ — бинарные ионные соли галогенидов, сульфатов, нитратов и т. д. Среднее отклонение ±11 %.

Отмечено, что уравнение (1.94) не выполняется для соединений, которые заметно сублимируют или диссоциируют при повышении температуры.

В последующих работах [48, 39] предложено для групп родственных соединений сложных оксидов определять K_j в уравнении (1.94) для одинакового типа фазового превращения (конгруэнтное и инконгруэнтное плавление — КП, ИП, разложение в кристаллическом состоянии — РКС). Показано, что $K_{КП} > K_{ИП} > K_{РКС}$ на примере соединений в системах Y—Ba—Cu—O, Sr—Cu—O, Sr—Bi—O. В частности, для фаз в системе Y—Ba—Cu—O

$$K_{КП} \approx 0{,}9400,\ K_{ИП} \approx 0{,}6973 \text{ и } K_{РКС} \approx 0{,}5820, \quad (1.95)$$

в системе Sr—Bi—Cu—O

$$K_{КП} \approx 0{,}79242,\ K_{ИП} \approx 0{,}58782 \text{ и } K_{РКС} \approx 0{,}49063 \quad (1.96)$$

для размерностей системы СИ.

Поскольку соотношения величин K_j в разных системах приблизительно одинаковы и равны

$$K_{КП} : K_{ИП} : K_{РКС} \approx 1{,}615 : 1{,}198 : 1, \quad (1.97)$$

то для сложных медесодержащих оксидов, характер превращения (КП, ИП, РКС) которых известен, температуры фазовых превращений можно оценивать, если достоверно известны тип фазового превращения и его температура для одного соединения в изучаемой системе. Для этих целей по (1.97) определяются соответствующие K_j и затем по (1.94) — температуры фазовых превращений для всех остальных соединений.

Грубая оценка $T_{пл}$ может быть сделана при использовании эмпирического правила Келли, согласно которому теплоемкость кристаллического вещества при $T_{пл}$ постоянна и равна 30,32 ± 2,1 Дж/(К·г-атом).

Тогда

$$c_{pT_{пл}} = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T_{пл} - c \cdot 10^5 \cdot T_{пл}^{-2} \approx 30{,}32 \text{ Дж/(К·моль)}. \quad (1.98)$$

1.3.4.2. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Расчетные методы оценки $\Delta H_{ф.п.}$ обычно основаны на использовании известного соотношения

$$\Delta H_{ф.п} = T_{ф.п} \cdot \Delta S_{ф.п}. \quad (1.99)$$

Как указывается в [33], для металлидов возможно определить ΔS плавления с использованием уравнения, кал/(К·г-атом),

$$\Delta S^{at} \approx \Sigma\Delta S^{at}_{Me}(i); \quad (1.100)$$

где $\Delta S^{at}_{Mc}(i)$ — изменение энтропии при плавлении i-го металла, входящего в состав металлида. Для неупорядоченных сплавов (например бинарных) к уравнению (1.100) прибавляется дополнительная величина

$$\Delta S = R_0(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \qquad (1.101)$$

где N_i — мольная доля i-го металла в сплаве. Для грубой оценки иногда используют значения $\Delta S_{пл}$, равные 3,5 и 2,2 кал/(К·г-атом) соответственно для упорядоченных и неупорядоченных сплавов.

Для неорганических кристаллических веществ расчетные методы определения $\Delta H_{ф.п}$ (или $\Delta S_{ф.п}$) немногочисленны. В [47] для оценки $\Delta S_{пл}$ сложных соединений предложено уравнение

$$\Delta S_{пл} \approx \Sigma n_i \cdot \Delta S_{пл}(i), \qquad (1.102)$$

где n_i — число молей простого i-го вещества (элемента) в сложном соединении и $\Delta S_{пл}(i)$ — изменение энтропии при его плавлении. Например, для B_4C, $Ti_2Cr_2O_7$, $Na_2SO_4 \cdot ZnSO_4$, $CaAl_2Si_2O_8$

$$\Delta S_{пл} \approx 4\Delta S_{пл}\,(B) + \Delta S_{пл}(C),$$
$$\Delta S_{пл} \approx 2\Delta S_{пл}\,(TiO_2) + \Delta S_{пл}(Cr_2O_3),$$
$$\Delta S_{пл} \approx \Delta S_{пл}\,(Na_2SO_4) + \Delta S_{пл}(ZnSO_4),$$
$$\Delta S_{пл} \approx \Delta S_{пл}\,(CaO) + \Delta S_{пл}(Al_2O_3) + 2\Delta Sпл(SiO_2).$$

Для различных сложных соединений, состоящих из одинаковых элементов (или простых веществ), в [49] предложены следующие зависимости:

$$\Delta H_{пл} \approx n \cdot \Delta \bar{S}^{at}_{пл} \cdot T_{пл}, \qquad (1.103)$$

где n — число атомов в соединении; $T_{пл}$ — температура плавления изучаемого вещества и

$$\Delta S^{at}_{пл} = \text{const} = \sum_{1}^{q}[\Delta S_{пл}(i)]/n_i \cdot q, \text{ Дж/(К·г-атом)}. \qquad (1.104)$$

Здесь $\Delta S_{пл}(i)$ и n_i — изменение энтропии при плавлении i-го простого вещества и число атомов в i-м простом веществе; q — число взятых простых веществ.

В [50] предложен термодинамический метод расчета теплот фазовых превращений (КП, ИП и РКС) на примере анализа этих характеристик для высокотемпературных сверхпроводников и сопутствующих фаз в Y—Ba—Cu—O системе. Для реакции разложения в кристаллическом состоянии

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = A_aB_m(cr) + B_{b-m}C_cO_y(cr), \qquad (1.105)$$

$$\Delta S_{РКС} = S(T)[A_aB_m(cr)] + S(T)[B_{b-m}C_cO_y(cr)] - S(T)[A_aB_bC_cO_y(cr)],\ T = T_{РКС}. \qquad (1.106)$$

Для реакций инконгруэнтного плавления (1.83) и (1.84)

$$\Delta S_{ИП} = S(T)[B_bO_m(l)] + S(T)[A_aC_cO_{y-m-q}(cr)] + S(T)[O_2]q - S(T)[A_aB_bC_cO_y(cr)]; \qquad (1.107)$$

$$\Delta S_{ИП} = S(T)[A_aO_m(l)] + S(T)[B_bC_cO_{y-m-q}(l)] + S(T)[O_2]q - S(T)[A_aB_bC_cO_y(cr)],\ T = T_{ип}. \qquad (1.108)$$

Для реакции конгруэнтного плавления (1.87)

$$\Delta S_{КП} = S(T)[A_aO_m(l)] + S(T)[B_bO_n(l)] + S(T)[C_cO_{y-m-n}(l)] - S(T)[A_aB_bC_cO_y(cr)],\ T = T_{кп}. \qquad (1.109)$$

В уравнениях (1.106)—(1.109) $S(T)[i]$ является энтропией для i-й составляющей реакции конкретного фазового превращения.

Таким образом, для точного определения $\Delta S_{ф.п}(\Delta H_{ф.п})$ необходимо знать кроме $T_{ф.п}$ тип превращения (РКС, ИП или КП), реакцию, описывающую это превращение, и температурные зависимости теплоемкости для всех участников этой реакции.

В [50] для системы Y—Ba—Cu—O показано, что при фазовых превращениях

	КП	ИП	РКС	
$\Delta S^{at}_{ф.п}$	9,2	4,1	1,	Дж/(К·г-атом),
$\Delta H_{ф.п}$	15,0	8,15	1,	Дж/моль,
$T_{ф.п}$	1,72	1,14	1,	К.

1.3.5. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ (СЭО)

Эта термохимическая характеристика вещества самая существенная. В то же время ее экспериментальное определение сопряжено нередко со значительными затруднениями методического и технического характера, является процессом трудоемким

и, следовательно, длительным и дорогостоящим. Поэтому важное значение приобретают расчетные методы определения данных характеристик.

Обзоры известных методов расчета СЭО приведены в ряде работ, в частности в [21—23, 26, 29, 33, 45, 51—53].

1.3.5.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Для оценки СЭО можно применять метод Биркенгейма, основанный на правиле полусумм Менделеева, согласно которому численная величина физико-химического свойства соединения равна среднеарифметической из величин ближайших соседей-соединений — в периоде или ряду периодической системы. Если сравнение осуществляется вдоль ряда, тогда для определения (или выявления) валентных различий следует проводить его на 1 г-атом соединений. Сравниваемые соединения могут иметь общие катионы или анионы. Например, для $CdBr_2$ СЭО может быть рассчитана как $\Delta H^0_{298} = 0{,}5\Delta H^0_{298}(ZnBr_2) + 0{,}5\Delta H^0_{298}(HgBr_2)$ или как $\Delta H^0_{298} = 0{,}5\Delta H^0_{298}(CdCl_2) + 0{,}5\Delta H^0_{298}(CdI_2)$.

В работах М. Хишама и С. Бенсона [54—56] предложены различные уравнения для расчета СЭО галогенов металлов и NH_4^+ [54], двойных оксидов и других сложных соединений [55, 56]. В [54] дано уравнение

$$[\Delta H^0_{298}(MX_n) - \Delta H^0_{298}(MY_n)] = \\ = a[\Delta H^0_{298}(MX_n) - \Delta H^0_{298}(MZ_n)] + bn, \qquad (1.110)$$

где a и b — численные коэффициенты, n — формальная (или принятая) валентность металла (M), включающая группу NH_4^+.

В табл. 1.10 приведены рекомендованные уравнения для расчетов СЭО. Различие рассчитанных и экспериментально найденных величин не превышает, по мнению авторов, погрешности экспериментов. В [54] находим также уравнение для расчета СЭО гидратированных галогенов

$$\Delta H^0_{298}(MX_n \cdot mH_2O) = \Delta H^0_{298}(MX_n) + \Delta \cdot m^{\alpha}, \qquad (1.111)$$

где A и α — постоянные; m — число молекул воды в молекуле соединения.

Таблица 1.10

Уравнения для расчета СЭО галогенов, ккал/моль

Группа IA металлов, включая NH_4^+
$(MCl) = 0{,}837H(MBr) + 0{,}163H(MF) - 3{,}4$
$(MCl) = 0{,}702H(MI) + 0{,}298H(MF) - 8{,}8$
$(MBr) = 0{,}839H(MI) + 0{,}161H(MF) - 6{,}5$
$(MBr) = 0{,}459H(MI) + 0{,}541H(MCl) - 1{,}7$
$(MI) = 1{,}192H(MBr) - 0{,}192H(MF) + 7{,}7$
$(MBr) = 1{,}195H(MCl) - 0{,}195H(MF) + 4{,}1$
$(MI) = 1{,}425H(MCl) - 0{,}425H(MF) + 12{,}5$
Группа IIA металлов
$(MCl_2) = 0{,}856H(MI_2) + 0{,}144H(MF_2) - 41{,}2$
$(MCl_2) = 0{,}862H(MBr_2) + 0{,}138H(MF_2) - 9{,}3$
$(MBr_2) = 0{,}993H(MI_2) + 0{,}007H(MeF_2) - 37{,}0$
$(MBr_2) = 0{,}952H(MI_2) + 0{,}048H(MCl_2) - 35{,}0$
$(MI_2) = 1{,}007H(MBr_2) + 0{,}007H(MF_2) + 37{,}3$
$(MI_2) = 1{,}050H(MBr_2) - 0{,}050H(MCl_2) + 36{,}8$
$(MI_2) = 1{,}168H(MCl_2) - 0{,}168H(MF_2) + 48{,}1$
$(MBr_2) = 1{,}160H(MCl_2) - 0{,}160H(MF_2) - 10{,}8$
Подгруппа металлов с валентностью, равной n
$(MCl_n) = 0{,}683H(MI_n) + 0{,}317H(MF_n) - 3{,}71n$
$(MCl_n) = 0{,}831H(MBr_n) + 0{,}169H(MF_n) - 1{,}52n$
$(MBr_n) = 0{,}562H(MCl_n) + 0{,}438H(MI_n) - 0{,}55n$
$(MBr_n) = 0{,}822H(MI_n) + 0{,}178H(MF_n) - 2{,}64n$
$(MI_n) = 1{,}217H(MBr_n) + 0{,}217H(MF_n) - 3{,}21n$
$(MI_n) = 1{,}464H(MCl_n) - 0{,}464H(MF_n) + 5{,}34n$
$(MBr_n) = 1{,}203H(MCl_n) - 0{,}203H(MF_n) + 1{,}83n$
Редкоземельные металлы, за исключением Lu и Gd
$(MBr_3) = 0{,}9333H(MCl_3) + 0{,}0667H(MF_3) + 49{,}7$
$(MI_3) = 0{,}5846H(MCl_3) + 0{,}0667H(MF_3) + 159{,}9$
$(MCl_3) = 1{,}6715H(MBr_3) - 0{,}0715H(MF_3) - 53{,}3$

Примечание. H = СЭО.

Для расчета СЭО кристаллических двойных соединений М. Хишам и С. Бенсон предложили уравнение

$$\lg(-\Delta H^0_{298}/Z) = a - bZ, \qquad (1.112)$$

где a и b — индивидуальные постоянные двойных систем (табл. 1.11), а Z — число атомов аниона, приходящихся на один атом катиона. По данным авторов, средняя точность оценки составляет ±10 кДж/моль.

Для сложных оксидов типа алюминатов, вольфраматов, ванадатов и т. п., состав которых можно представить схемой bB + dD = bB · dD, авторы [57] для расчета СЭО из простых оксидов ($\Delta H^0_{298}(ox)$) в выражении

$$\Delta H^0_{298} = b\Delta H^0_{298}(\text{B}) + d\Delta H^0_{298}(\text{D}) + \Delta H^0_{298}(ox)$$

предложили следующую зависимость:

$$\Delta H^0_{298}(ox) = -4{,}19d(\text{K} - \text{A})^n, \qquad (1.113)$$

где K — параметр катиона в основном оксиде; A — параметр аниона; d — число молекул кислотного оксида; n — показатель степени, определяемый природой или типом аниона. Параметры для оценки СЭО некоторых оксидов по (1.113) приведены в табл. 1.12.

Для кристаллических гидратов, аммониатов и алкоголятов в [58] рекомендовано уравнение

$$\Delta H^0_{298}(\text{M}_a\text{X}_b \cdot n\text{Y}) = \text{A} \cdot n^{\alpha} + \Delta H^0_{298}(\text{M}_a\text{X}_b), \qquad (1.114)$$

где Y — H_2O, NH_3 или CH_3COOH; A и α — константы для каждого типа солей. В частности, для гидратов $\alpha \approx 1$ и

$$\text{A} = 155\alpha - 226{,}0. \qquad (1.115)$$

Для n = 1—7 средние отклонения расчетных и известных данных менее 1 ккал/моль.

В работах Д. С. Каганюка с соавторами [59—61] предложены уравнения для расчета СЭО веществ, основанные на применении эффективных зарядов. Метод базируется на выражении

$$\Delta H^0_{298} = E_{c.l} + \Delta H^0_c + \Delta H^0_a, \text{ ккал/моль}, \qquad (1.116)$$

где $E_{c.l}$ — энергия кристаллической решетки; ΔH^0_c и ΔH^0_a — энтальпии образования катиона и аниона;

Таблица 1.11

Информация для расчета СЭО двойных соединений по уравнению (1.112)

Система	a	b	Система	a	b
Au—Sn	1,6603	0,1683	Fe—Si	2,102	0,274
As—O	2,448	0,073	K—As	2,2255	0,2118
Ba—N	2,437	0,250	Li—Sb	2,1388	0,2058
Ca—Pb	2,401	0,258	Li—Hg	2,0603	0,1638
Ca—Si	2,474	0,297	Li—Sn	2,4408	0,5938
Ce—S	2,872	1,190	Mg—Cd	1,4135	0,2035
Co—Al	2,129	0,132	Mg—Y	1,873	0,476
Co—As	1,685	0,101	Mg—Zn	1,280	0,040
Co—Sb	1,713	0,127	Mn—O	0,800	0,178
Co—Si	2,205	0,226	Mo—Cl	2,2595	0,0465
Co—Te	1,980	0,081	Mo—Si	2,0499	0,1414
Cr—C	1,9178	0,455	Na—As	2,3279	0,3029
Cr—F	2,7114	0,0511	Na—Hg	1,7661	0,1041
Cr—O	2,842	0,183	Na—Te	2,6965	0,349
Cr—O*	2,856	0,188	Nb—Be	1,516	0,047
Cr—Si	2,0788	0,2059	Nb—Cl	2,4104	0,0418
Cu—Al	1,974	0,341	Nb—Ge	2,1534	0,2569
Cu—Se	1,890	0,280	Nb—O	2,632	0,019
Eu—O	2,834	0,060	Ni—S	2,183	0,268
Fe—Al	1,734	0,059	Ni—Te	1,782	0,100
Fe—O	2,392	−0,033	Pd—S	2,0024	0,1722
Fe—P	2,251	0,136	Pr—O	3,089	0,206
Fe—S	2,025	0,039	Pb—O	2,528	0,198
Pt—Br	1,6354	0,0104	U—Bi	2,500	0,402
Pt—Cl	2,8255	0,015	U—Br	2,6445	0,0865
Rb—Sb	2,2682	0,2706	U—C	2,058	0,151
Sb—O	2,520	0,088	U—Cl	2,695	0,073
Sb—O*	2,6284	0,1358	U—F	2,912	0,058
Se—O	2,672	0,306	U—Ga	1,581	0,0165
Cr—Bi	2,753	0,472	U—N	2,587	0,130
Sr—Sb	2,756	0,498	U—O	2,979	0,123
Ta—Cl	2,318	0,0172	U—P	2,640	0,228
Ti—Al	2,0027	0,1036	U—S	2,686	0,140
Ti—Br	2,438	0,061	U—Sb	2,302	0,178
Ti—O	2,779	0,053	U—Si	2,112	0,157
Ti—O*	2,797	0,062	V—O	2,742	0,096
Ti—Si	2,4488	0,3143	V—O*	2,783	0,116
Th—Co	2,0511	0,941	V—Si	2,0956	0,0412
Th—Fe	1,7163	0,0693	W—Cl	2,174	0,0295
Th—Ge	2,0277	0,1186	W—O	2,509	0,020
Th—Ni	1,9997	0,0638	Y—H	2,2185	0,089
Th—S	2,7915	0,1515	Y—Zn	1,8473	0,0353
Th—Si	2,2384	1,1607	Zr—Cl	1,8029	0,0105
U—Al	1,740	0,057	Zr—Si	2,4613	0,2786
U—B	1,9588	0,0368			

* $Z \geq 1{,}5$.

Таблица 1.12

Параметры для расчета СЭО сложных оксидов по уравнению (1.113)

Ион	K	Ион	K	Ион	K	Ион	A	n
Ag^+	8,97	Cu^+	4,08	Ni^{2+}	7,46	SO_4^{2-}	–9,77	1,45
Al^{3+}	4,37	Cu^{2+}	4,53	Pb^{2+}	9,34	CO_3^{2-}	0,00	1,43
Ba^{2+}	18,18	Fe^{2+}	8,25	Pb^+	24,60	SO_3^{2-}	–2,60	1,44
Be^{2+}	4,93	Fe^{3+}	4,29	Sb^{3+}	3,24	$Fe_2O_4^{2-}$	7,45	1,39
Bi^{3+}	7,75	K^+	23,73	Sn^{4+}	1,41	CrO_4^{2-}	0,13	1,43
Ca^{2+}	13,10	Li^+	15,39	Sr^{2+}	15,74	$V_2O_6^{2-}$	1,55	1,40
Cd^{2+}	8,53	Mg^{2+}	8,68	Th^{4+}	7,73	TuI_3^{2-}	5,13	1,40
Ce^{2+}	9,05	Mn^{2+}	9,10	U^{4+}	6,79	WO_4^{2-}	0,87	1,48
Co^{2+}	8,95	Mn^{3+}	5,47	Zn^{2+}	6,56	MoO_4^{2-}	–2,87	1,38
Cs^+	25,31	Na^+	19,97	Zr^{4+}	9,87	$Al_2O_4^{2-}$	5,24	1,38

Таблица 1.13

Атомные параметры для расчета СЭО методом Д. С. Каганюка, уравнение (1.118)

Параметр	O	F	Cl	Br	W	Mo	Mn
A	27,8	28,0	13,4	7,6	3,7	5,5	7,88
B	147,5	163,6	109,7	19,0	93,0	71,4	92,69
C	126,9	151,6	136,7	123,4	63,0	59,0	61,96
Параметр	**C**	**Al**	**V**	**Cr**	**H**	**B**	**N**
A	28,0	12,22	13,21	11,43	109,8	27,84	29,55
B	119,2	80,28	81,07	82,30	219,2	103,0	141,3
C	105,7	55,84	56,51	54,14	109,7	79,23	123,7

Таблица 1.14

Постоянные С, ккал, для расчетов СЭО по уравнению (1.120)

Катион	C	Катион	C	Катион	C	Катион	C
Ag^+	–22	Cs^+	–106	Li^+	–108	Sb^{3+}	–94
Al^{3+}	–219	Cu^+	–20	Mg^{2+}	–177	Sn^{2+}	–97
Ba^{2+}	–211	Cu^{2+}	–51	Mn^{2+}	–125	Sn^{4+}	–130
Be^{2+}	–156	Fe^{2+}	–89	Na^+	–107	Sr^{2+}	–206
Bi^{3+}	–112	Fe^{3+}	–101	NH_4^+	–78	Th^{4+}	–343
Ca^{2+}	–205	Hg^+	–29	Ni^{2+}	–78	Ti^{2+}	–130
Cd^{2+}	–92	Hg^{2+}	–40	Pb^{2+}	–84	Te^+	–49
Ce^{4+}	–296	In^{3+}	–155	Pd^{2+}	–49	U^{4+}	–229
Co^{2+}	–82	K^+	–107	Ra^{2+}	–213	UO^{2+}	–309
Cr^{3+}	–174	Ln^{3+}	–290	Rb^+	–106	Zn^{2+}	–105

$$E_{c.l} \approx 332\overset{*}{A}q_c(q_y/R_{c.by} + nq_x/R_{c.bx}). \qquad (1.117)$$

Здесь $\overset{*}{A}$ — константа Маделунга; q_c — заряд катиона; q_y и q_x — эффективные заряды на атомах анионов YX_n^{-m}. Значения q могут быть найдены при равенстве потенциалов, представленных зависимостями

$$П = A \cdot q^2 + B \cdot q + C + M, \qquad (1.118)$$

где A, B, C — атомные параметры (в тысячах $см^{-1}$), часть которых для ряда элементов приведена в табл. 1.13; M — корректирующий параметр. Значения q для YX_n^{-m}-аниона находят после решения системы уравнений

$$П_y - П_x = 0,\ q_y - nq_x = -m. \qquad (1.119)$$

В (1.117) R_{CLY} и R_{CLX} — расстояния между ионами в решетках CLY и CLX; величины ΔH_c^0 и ΔH_a^0 взяты из справочной литературы.

В [60] приведены расчетные данные СЭО для солей с 23 катионами (щелочные и щелочноземельные металлы, Sc^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ra^{2+}, NH_4^+) и анионами метаванадатов, оксалатов, хромитов и алюминатов. Кроме этого, даны величины СЭО для 52 сульфатов, карбонатов, сульфитов, рениатов, хроматов, титанатов, молибдатов и вольфраматов различных металлов.

В [61] содержатся СЭО солей с анионами — MoF_8^{2-}, WF_8^{2-}, WCl_7^{2-}, MoF_6^-, WF_6^-, WCl_6^-, $MoCl^{2-}$, WCl^{2-}, $MoCl_4^{2-}$, $Mo_2Cl_9^{3-}$, $W_2Cl_9^{3-}$, $W_3Cl_7^-$, $MoBr_6^{2-}$, WBr_6^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, $W_2O_7^{2-}$ и катионами Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, а также стандартные энтальпии сольватации анионов при бесконечном разбавлении.

В [59] кроме метода расчета и исходных данных приведены СЭО галогенидов аммония, перхлоратов щелочных металлов, нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, нитритов, гидрофторидов, перманганатов, роданидов щелочных металлов и ряда других солей.

М. Ле Ван [62] рекомендовал для определения СЭО различных ионных солей эмпирическое уравнение

$$\Delta H_{298}^0 = n_a A + n_c C + (2n_c)^2 + n_a^2,\ ккал/моль, \qquad (1.120)$$

где n_a и n_c — числа анионов и катионов в молекуле; A и C — по-

Таблица 1.15

Постоянные A, ккал, для расчетов СЭО по уравнению (1.120)

Анион	A	Анион	A	Анион	A
$Al_2O_4^{2-}$	–357	MoO_4^-	–175	$S_2O_3^{2-}$	–75
AsO_4^{-3}	–110	NO_2^-	+7	$S_2O_5^{2-}$	–154
$HAsO_4^{2-}$	–145	NO_3^-	–16	$S_2O_6^{2-}$	–217
$H_2AsO_4^-$	–180	PbO_3^{2-}	–20	$S_2O_8^{2-}$	–227
BO_2^-	–156	PO_4^{3-}	–204	SrO_3^{2-}	–80
BO_3^-	–123	HPO_4^{2-}	–235	TiO_3^{2-}	–190
$B4O_7^{2-}$	–682	$H_2PO_4^-$	–274	UO_4^{2-}	–315
BrO_3^-	+20	HPO_3^{2-}	–149	VO_3^{2-}	–182
ClO^-	+12	$H_2PO_3^-$	–191	VO_4^{2-}	–233
ClO_2^-	+15	$P_2O_7^{4-}$	–422	ZnO_2^{2-}	–3
ClO_3^-	+8	$H_2P_2O_7^{2-}$	–479	WO_4^{2-}	–202
ClO_4^-	+5	$H_3P_2O_7^-$	–507	—	—
CNO^-	–3	ReO_4^-	–157	$HCOO^-$	–68
CO_3^{2-}	–85	SeO_4^{2-}	–73	CH_3COO^-	–78
HCO_3^-	–130	SiO_3^{2-}	–190	$CH_3CH_2COO^-$	–84
CrO_4^-	–135	SnO_3^{2-}	–91	$C_2O_4^{2-}$	–131
$Cr_2O_4^{2-}$	–257	SO_3^{2-}	–75	$C_3H_2O_4^{2-}$	–136
$Cr_2O_7^{2-}$	–297	HSO_3^-	–106	$C_4H_4O_4^{2-}$	–141
IO_3^-	–26	SO_4^{2-}	–136	—	—
MnO_4^-	–94	HSO_4^-	–173	—	—

стоянные (табл. 1.14 и 1.15). Для оценки СЭО гидратированных соединений предложено уравнение

$$\Delta H^0_{298}(X \cdot nH_2O) = \Delta H^0_{298}(X) - 71n, \text{ ккал/моль}, \qquad (1.121)$$

где X — безводное соединение; n — число молекул воды в кристаллогидрате.

В [63] расчет СЭО и свободной энергии Гиббса веществ предлагается вести инкрементными методами. СЭО рассчитывается по следующему уравнению:

$$-\Delta H^0_{298} = (n_A + n_B)(X_A - X_B)^2 + n_A \cdot Y_A + n_B \cdot Y_B + n_L \frac{W_B}{W_A}, \text{ ккал/моль}, \qquad (1.122)$$

где n_L — число связей; n_A и n_B — соответственно числа анионов и катионов в молекуле. Параметры X_A, X_B, Y_A, Y_B, W_A и W_B приведены в табл. 1.16 и 1.17.

Таблица 1.16

Величины параметров X_B, Y_B и W_B в уравнении (1.122)

Параметр	Ag^+	Al^{3+}	As^{3+}	Au^+	Au^{3+}	B^{3+}	Ba^{2+}	Be^{2+}	Bi^{3+}
X	11,856	8,281	2,714	4,209	9,498	3,869	13,456	8,404	10,943
Y	–5,418	106,046	–113,610	–38,569	–11,52	–39,012	87,504	71,084	20,066
W	196,373	2,402	30,203	53,147	177,595	3,0	3,007	2,102	4,322
Параметр	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Co^{2+}	Co^{3+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Cs^+
X	12,895	11,475	11,391	9,668	10,39	9,369	12,083	8,966	15,155
Y	93,932	31,926	153,156	170,185	25,511	21,978	17,643	71,497	1,834
W	2,978	5,03	2,985	2,994	3,902	5,068	3,456	3,397	4,852
Параметр	Cu^+	Cu^{2+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}	Gd^{3+}	Ge^{4+}
X	10,726	10,628	10,729	10,606	10,799	9,489	9,454	11,103	8,711
Y	7,827	8,537	154,415	159,832	28,267	47,429	69,786	147,36	54,753
W	11,355	5,321	2,761	2,738	3,983	4,611	3,566	2,628	4,706
Параметр	H^+	Hf^+	Hg^+	Hg^{2+}	Ho^{3+}	In^{3+}	K^+	La^{3+}	Li^+
X	7,822	7,461	11,050	11,285	10,845	10,401	14,815	11,648	12,67
Y	0,118	149,204	145,933	4,016	156,088	60,497	7,905	152,212	42,815
W	2,483	2,848	6,188	17,121	2,698	4,313	4,754	3,112	3,388

Окончание таблицы 1.16

Параметр	Lu^{3+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mo^{2+}	Mo^{3+}	Mo^{4+}	Na^{+}	Nb^{2+}
X	10,224	11,059	11,090	9,809	11,452	6,622	7,813	14,005	9,541
Y	149,128	88,869	56,71	60,317	94,635	20,985	47,335	18,189	57,64
W	2,465	2,769	3,989	4,059	20,608	5,273	4,677	4,326	3,391
Параметр	Nb^{4+}	Nb^{5+}	Nd^{3+}	NH_4^{+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Pd^{2+}	Pr^{3+}	Pt^{2+}
X	7,903	7,514	11,366	13,923	10,625	11,866	10,13	11,234	8,953
Y	93,343	92,718	152,777	–3,808	25,681	18,238	11,656	160,364	6,93
W	4,065	3,657	2,939	5,008	4,681	5,421	26,829	3,673	117,337

Параметр	Pt^{4+}	Ra^{2+}	Pb^{+}	Sb^{3+}	Sc^{3+}	Si^{4+}	Sm^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sr^{2+}
X	3,706	14,052	15,068	10,45	9,513	4,975	11,063	10,534	8,654	13,224
Y	–100,201	71,738	2,224	24,959	152,121	12,279	154,253	31,894	60,317	92,559
W	104,511	3,173	4,814	4,97	2,695	2,674	2,982	4,178	5,055	3,189
Параметр	Ta^{4+}	Ta^{5+}	Tc^{4+}	Th^{4+}	Ti^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}	Tl^{+}	Tm^{3+}	U^{3+}
X	11,242	7,3	8,979	9,589	9,24	8,574	7,695	12,112	9,637	10,054
Y	84,423	100,379	17,679	190,979	77,952	110,496	116,007	5,427	167,621	132,635
W	87,997	3,43	7,32	2,75	3,167	3,389	3,451	7,243	2,862	2,945
Параметр	U^{4+}	U^{5+}	U^{6+}	V^{2+}	V^{3+}	W^{4+}	W^{6+}	Y^{3+}	Zn^{2+}	Zr^{4+}
X	8,988	12,792	7,938	9,768	8,711	7,496	4,74	10,897	10,176	7,96
Y	157,65	43,475	138,17	68,533	84,100	41,800	–56,328	156,248	55,075	151,758
W	2,796	3,151	3,748	4,519	4,372	4,741	4,288	2,524	4,768	2,853

Таблица 1.17

Значения параметров X_A, Y_A и W_A в уравнении (1.22)

Параметр	$CH_3CO_2^-$	$Al_2O_4^{2-}$	AsO_4^-	BO_2^-	Br^-	BrO_3^-
X	9,154	10,581	7,129	8,782	8,462	8,45
Y	86,189	413,038	1,006	110,999	6,122	–14,009
W	61,584	58,205	174,046	200,685	3,666	57,463
Параметр	C^{4-}	Cl^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-	CN^-
X	16,137	8,459	8,93	8,136	7,731	9,778
Y	–91,704	10,996	–13,752	–15,256	–21,337	–33,085
W	–105,756	27,532	67,477	64,244	70,647	–14,249
Параметр	CNS^-	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	$Cr_2O_7^{2-}$	F^-	HCO^-
X	8,885	8,115	7,964	4,847	8,803	8,979
Y	–34,665	89,435	140,094	110,304	32,862	73,306
W	23,083	86,698	87,181	161,62	124,546	63,601
Параметр	$C_2H_3O_3^-$	H^-	HCO_3^-	HF_2^-	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$
X	9,292	10,889	9,491	9,814	8,437	10,127
Y	129,887	–7,161	150,494	154,403	267,494	337,873
W	74,701	–76,786	71,867	40,778	46,393	–74,43
Параметр	HS^-	HSO_4^-	I^-	IO_3^-	MoO_4^{2-}	N^{3-}
X	8,635	8,397	8,631	9,058	8,085	13,576
Y	–36,423	167,658	–1,325	30,511	169,448	–59,747
W	75,536	84,945	–22,115	63,8	86,701	–29,906
Параметр	N_3^-	NH_2^-	NO_2^-	NO_3^-	O^{2-}	OCN^-
X	8,735	10,94	8,722	8,322	11,028	7,873
Y	–88,13	–5,513	–3,534	12,70	10,397	–10,98
W	37,797	–15,706	51,057	66,668	47,658	67,907
Параметр	OH^-	ONC^-	$C_2P_4^{2-}$	P^{3-}	PO_3^-	PO_4^{3-}
X	10,202	11,66	7,954	12,104	8,055	7,823
Y	36,383	–37,155	125,027	31,754	165,254	191,699
W	63,185	33,977	88,334	–108,519	155,044	92,841

Параметр	$P_2O_7^{4-}$	ReO_4^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	SeO_3^{2-}	SeO_4^{2-}
X	7,35	8,085	8,122	7,495	8,32	8,32	7,53
Y	370,992	152,815	9,628	88,149	124,292	55,419	53,27
W	103,332	46,546	–32,29	73,305	93,093	85,598	91,413
Параметр	SiO_3^{2-}	SiO_4^{4-}	TcO_4^{2-}	TiO_3^-	UO_4^{2-}	VO_3^-	WO_4^{2-}
X	8,808	8,215	9,241	8,486	9,506	8,984	8,38
Y	204,623	205,431	107,377	218,256	363,558	200,125	197,417
W	90,108	86,652	59,6	70,08	–10,627	15,56	89,949

А. Миедема с соавторами [64—66] для оценки величин СЭО сплавов и других бинарных соединений, содержащих металлы, приводят ячеечную модель, использование которой показало хорошие результаты. Согласно модели, СЭО для фазы $A_{1-x}B_x$ из металлов А и В может быть рассчитана из табулированных величин электроотрицательностей ϕ', атомных объемов V и электронных плотностей на границах ячеек Вигнера—Зейтца(η_{WS}):

$$\Delta H^0_{298} = \frac{2f(x)\left[(1-x)V_A^{2/3} + XV_B^{2/3}\right]\left[-P(\Delta\phi')^2 + Q\left(\Delta\eta_{WS}^{1/3}\right)^2\right]}{\left[(\eta_{WS,A})^{-1/3} + (\eta_{WS,B})^{-1/3}\right]}, \quad (1.123)$$

где P и Q — постоянные в модели и

$$f(x) = C_A{}^S \cdot C_B{}^S[1 + 8(C_A{}^S \cdot C_B{}^S)]; \quad (1.124)$$

$$\left.\begin{aligned} C_A^S &= (1\pm x)V_A^{2/3}\Big/\left[(1\pm x)V_A^{2/3} + xV_B^{2/3}\right], \\ C_B^S &= xV_B^{2/3}\Big/\left[(1\pm x)V_A^{2/3} + xV_B^{2/3}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (1.125)$$

Здесь C_A и C_A^S — атомная и поверхностная концентрации атомов сорта А.

Величина Q/P для каждой группы или семьи бинарных соединений является постоянной и может быть найдена из известных величин СЭО.

В табл. 1.18 даны основные модельные параметры, необходимые для расчета: Ø или ϕ' — химический потенциал электронов (параметр электроотрицательности); η_{WS} — электронная плотность на границе атомной ячейки; V_m — мольный объем. Единицы η_{WS} выбраны так, что плотность ≈ 1 для лития; одна единица плотности описывается из $(B/V_m)^{1/2} = 10^2 \cdot кг^{1/2} \cdot см^{-5/2}$.

В [64] приводятся рассчитанные значения СЭО для 51 интерметаллида в сравнении с экспериментальными данными.

Тот же метод использован для оценки СЭО 35 бинарных металлических гидридов [65]. При этом исходные данные для водорода следующие: $\phi' = 5{,}2$; $\eta_{WS} = 1{,}5$; $V = 1{,}7$ см³; $\Delta H(1/2H_2 \to$ Н металл) = 100 кДж/г-атом Н и $R/p = 3{,}9$.

Для расчетов СЭО тройных гидридов из интерметаллидов АВ предложено уравнение

Таблица 1.18

Параметры для расчета СЭО интерметаллидов по методу Миедемы

Элемент	Ø, В	$\eta_{WS}^{1/3}$	$V^{2/3}$, см²	Элемент	Ø, В	$\eta_{WS}^{1/3}$	$V^{2/3}$, см²
Sc	3,25 (3,3)*	1,27 (1,32)*	6,1	Li	2,85	0,98	5,5
Ti	3,65	1,47	4,8	Na	2,70	0,82	8,3
V	4,25	1,64	4,1	K	2,25	0,65	12,8
Cr	4,65	1,73	3,7	Rb	2,10	0,60	14,6
Mn	4,45	1,61	3,8	Cs	1,95	0,55	16,8
Fe	4,93	1,77	3,7	Cu	4,55	1,47	3,7
Co	5,10	1,75	3,5	Ag	4,45	1,39	4,8
Ni	5,20	1,75	3,5	Au	5,15	1,57	4,8
Y	3,20	1,21 (1,22)*	7,3 (7,36)*	Ca	2,55	0,91	8,8
Zr	3,40	1,39	5,8	Sr	2,40	0,84	10,2
Nb	4,0	1,62	4,9	Ba	2,32	0,81	11,3
Mo	4,65	1,77	4,4	Be	4,2	1,6	2,9
Tc	5,3	1,81	4,2	Mg	3,45	1,17	5,8
Ru	5,55	1,87	4,1	Zn	4,10	1,32	4,4
Rh	5,4	1,76	4,1	Cd	4,05	1,24	5,5
Pd	5,6	1,65	4,3	Hg	4,20	1,24	5,8
La	3,05	1,09	8,0 (7,98)*	Al	4,20	1,39	4,6
Hf	3,55	1,43	5,6	Ga	4,10	1,31	5,2
Ta	4,05	1,63	4,9	In	3,90	1,17	6,3
W	4,80	1,81	4,5	Tl	3,90	1,12	6,6
Re	5,5	1,90	4,3	Sn	4,15	1,24	6,4
Os	5,55	1,89	4,2	Pb	4,10	1,15	6,9
Ir	5,55	1,83	4,2	Sb	4,40	1,26	6,5
Pt	5,65	1,78	4,4	Bi	4,15	1,16	7,2
Th	3,30	1,28	7,3	Si	4,70	1,50	4,2
U	4,05 (3,33)*	1,56	5,6	Pu	3,80 (3,07)*	—	—
Ce	4,55	1,37	4,6				
			По данным [67]				
Ce	3,02	1,07	7,54	Tb	3,15	1,2	7,20
Pr	3,03	1,08	7,57	Dy	3,23	1,23	7,13
Nd	3,04	1,11	7,51	Ho	3,20	1,24	7,07
Sm	3,10	1,10	7,36	Er	3,21	1,26	6,99
Eu	3,16	0,9	9,42	Tm	3,24	1,27	6,90
Gd	3,18	1,19	7,35	Yb	3,20	0,95	8,50
				Lu	3,40	1,30	6,81

* Данные других авторов.

Таблица 1.19

Параметры для расчета СЭО гидридов, образованных из интерметаллидов AB_n по уравнению (1.126)

Металл A	AB_n	AB_nH_{x+y}	Параметры		
			x	y	F
Ti, Hf, Zr,	AB_5	AB_5H_5	2	3	0,1
V, Sc,	AB_3	AB_3H_4	2	2	0,2
Nb, Ta	AB_2	$AB_2H_{3,5}$	2	1,5	0,4
	AB	ABH_2	1,5	0,5	0,6
РЗМ, La, Y,	AB_5	AB_5H_6	2,5	3,5	0,1
Th, U	AB_3	AB_3H_5	2,5	2,5	0,2
Pu	AB_2	AB_2H_4	2,5	1,5	0,4
	AB	$ABH_{2,5}$	2	0,5	0,6

$$\Delta H^0_{298}(AB_nH_{x+y}) = \Delta H^0_{298}(AH_x) + \Delta H^0_{298}(B_nH_y) - (1 - F)\,\Delta H^0_{298}(AB_n), \qquad (1.126)$$

где x, y и F — параметры, приведенные для некоторых металлов в табл. 1.19.

В [67] с использованием метода Миедемы рассчитаны СЭО для сплавов Sc, Y, лантанидов, Th, U, Pu с различными легкоплавкими металлами (Al, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Bi). В табл. 1.18 содержатся параметры для расчета СЭО, предложенные авторами. Величины R/P, B^2 для легкоплавких металлов даны ниже:

Металл	Al	Ga	In	Tc	Sn	Pb	Sb	Bi
R/P, B^2	0,0	0,45	0,25	0,25	0,10	0,0	0,30	0,3

В работах Б. К. Касенова с соавторами [68, 69] для оценки СЭО арсенатов щелочных и щелочноземельных металлов предложено уравнение [68]

$$\Delta H^0_{298}[M(AsO_4)_n] = 3\Delta H^0_{298}(M^{n+}, \text{раствор } H_2O)K + n \cdot \Delta H^i(298), \qquad (1.127)$$

где первый член представляет собой стандартную энтальпию катиона в водном растворе; K — пересчетный коэффициент; n — валентность металла; $\Delta H^i(298)$ — СЭО аниона при бесконечном разбавлении в водном растворе. В [68, 69] приведены также результаты расчетов по (1.127) и их сравнение с известными данными.

Сравнительные методы определения СЭО широко известны, поэтому ограничимся их краткой характеристикой. Метод Карапетьянца [52, 70] основан на сравнении величин выбранного свойства двух аналогичных рядов подобных соединений в тех же самых условиях. Например,

$$\Delta H^0_{298}(II) = A \cdot \Delta H^0_{298}(I) + B, \qquad (1.128)$$

где СЭО (II) и СЭО (I) представлены для соединений двух рядов (I) и (II); A и B — постоянные для данной группы веществ. Метод Капустинского [71] требует знания величин СЭО для нескольких подобных соединений:

$$\Delta H^0_{298}/Z = A \lg N + B, \qquad (1.129)$$

где Z — валентность катиона или аниона в соединении; N — номер элемента катиона/аниона в периодической системе; A и B — постоянные коэффициенты, характерные для данной группы соединений.

В работах Л. А. Резницкого [72—78] развит кристаллоэнергетический метод оценки СЭО разнообразных кристаллических сложных соединений. В основе метода лежат приемы оценки энтальпий изменения координационных чисел катионов при образовании сложных соединений, например оксидов, из простых в стандартном состоянии. Стабильность соединений связывается с кристаллоэнергетикой полиэдров MO_n, образующих кристаллическую структуру. Эти полиэдры могут вносить вклад в стабилизацию/дестабилизацию сложных координационных соединений относительно простых. Описание кристаллических структур в виде кладок координационных полиэдров из правильных тел Платона или полуправильных тел Архимеда используется в кристаллоэнергетическом анализе [73]. Метод позволяет оценивать СЭО сложных веществ с хорошей точностью.

В работах Б. П. Бурылева с соавторами [79, 80] для расчета СЭО кристаллогидратов предложено уравнение

$$\Delta H^0_{298}(X \cdot nH_2O) = \Delta H^0_{298}(X) - 297n, \text{ кДж/моль}, \qquad (1.130)$$

где X — безводное соединение. В [80] приведены, в частности, данные о СЭО для солей натрия и их кристаллогидратов.

Авторами [81] для сложных соединений со структурой типа K_2NiF_4 дается метод инвариантов.

С. Аронсон [82] предложил реконструировать уравнение Л. Паулинга [83]

$$\Delta H^0_{298} = -23{,}06 \sum^{Z}(X_A - X_B)^2 + 55{,}4n_N + 26{,}0 \cdot n_0,\ \text{ккал/моль}, \quad (1.131)$$

где X_A и X_B — электроотрицательности металла и неметалла; n_N и n_o — числа атомов азота и кислорода в соединении; Z — число связей, при введении понятия псевдоэлектроотрицательностей (X'_A, X'_B), в частности, для ионов наиболее "популярных" металлов первой и второй основных групп системы, а также Al, Si Ti, Zr, Fe. Предложенная зависимость

$$\Delta H^0_{298} = -23{,}06 \sum^{Z}(X'_A - X'_B)^2,\ \text{ккал/моль} \quad (1.132)$$

позволяет, по мнению автора, более точно по сравнению с (1.131) оценивать СЭО сложных оксидов.

В [84] сделан анализ отклонений величин СЭО, рассчитанных по "правилу термохимической логарифмики" [71], от истинных СЭО в рядах однотипных соединений. Предложены уравнения вида

$$\Delta H^0_{298} = a + b\lg N + \langle\delta\rangle, \quad (1.133)$$

где a и b — эмпирические постоянные в рядах однотипных соединений, полученные методом наименьших квадратов; N — порядковый номер элемента (металла); <δ> — поправка к "правилу термохимической логарифмики", усредненная для группы сходных катионов. По мнению авторов, в расчетах в результате учета вторичной периодичности значительно увеличивается точность определения СЭО, которая составляет ±1 %.

В [85] предложен полуэмпирический метод оценки СЭО кристаллических соединений, основанный на установлении функциональной взаимосвязи между физико-химическими характеристиками атомов кристалла и величинами СЭО (цикл Борна — Габера) в ряду соединений металлов, образованных при гомо- и гетеровалентных замещениях одного из элементов кристаллической решетки оксида. Для соединений с общей формулой ABO_{3+n}, где A = Ln, Y, B, Fe, Cr, Al, Si, P при $0 \le n \le 1$, и для оксифторидов РЗЭ рассчитаны стандартные энтальпии образования.

Также с применением цикла Борна—Габера и формулы Капустинского (1.129) в [86] показана возможность расчета СЭО ионных

соединений как функций термохимических радиусов составляющих ионов. Расчеты предлагается выполнять по уравнению

$$1201{,}64\frac{\Sigma n \cdot Z_к \cdot Z_а}{r_к + r_а}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_к + r_а}\right) =$$

$$= -\Delta H^0_{298} + \Delta f H^0_к + \Delta f H^0_а,\ \text{кДж/моль}, \quad (1.134)$$

где n — число ионов, образующих молекулу соли; $Z_к$, $Z_а$, $r_к$, $r_а$ — заряды и радиусы катиона и аниона соответственно; $\Delta f H^0_к$, $\Delta f H^0_а$ и ΔH^0_{298} — энтальпии образования катиона, аниона и соли. Для определения величин термохимических радиусов ионов ванадатов в зависимости от содержания в них кислорода предложена формула

$$r(VO_n^{5-2n}) = (9{,}61n - 23{,}19)^{1/3},\ \text{Å}. \quad (1.135)$$

Рассчитаны СЭО для 81 ванадата.

Вариант метода ионных инкрементов [87] для оценки СЭО, энергии Гиббса, энтропии и теплоемкости боратов щелочных и щелочноземельных элементов предложен в [88]. Приведены значения энтальпийных инкрементов для различных гомологических рядов соединений с различными структурами. Анализ расчетных величин СЭО показал, что относительная ошибка их определения не превышает 1%.

С участием авторов данной работы разработаны и предложены несколько вариантов расчета СЭО, в основном для сложных оксидов и других соединений, которые можно представить как псевдобинарные или псевдотройные [22, 23, 39, 89—92]. Как известно, для таких соединений, например сложных оксидов, целесообразно применение уравнения

$$\Delta H^0_{298}(j) = \sum_{i=2}^{n} n_i \cdot \Delta H^0_{298}(i) + \Delta H^0_{298}(ox)j, \quad (1.136)$$

в котором СЭО сложного оксида фактически определяется величиной второго члена уравнения — СЭО сложного j-го оксида из i-х простых оксидов, поскольку число молей i-го простого оксида в сложном (n_i) и его СЭО хорошо известны. Обозначим его индексом А.

В [22, 23] приведено уравнение для оценки А, принятое для двойных нитридов лития:

$$A = \varphi' \cdot \varepsilon'_N + \varphi'' \cdot \varepsilon''_N + n_N \cdot 0{,}5(\varepsilon'_N + \varepsilon''_N),$$

где ε'_N и ε''_N — энтальпии образования на один атом азота в простых нитридах M'_aN_b и M''_cN_d; φ' и φ'' — атомные доли азота, содержащиеся в M'_aN_b и M''_cN_d, когда $\varphi' + \varphi'' = 1$; n_N — число атомов азота в соединении, превышающее их стехиометрическую сумму из простых исходных нитридов. Если такого азота в двойном нитриде нет, то последний член уравнения (1.137) не учитывается.

Сведения о величинах СЭО для простых нитридов известны [93]. Проверка этой методики для расчета СЭО сложных соединений [22, 23] показала, что применение ее приводит к определенному завышению величин СЭО (~ +10 %) по сравнению с известными.

В [31] для оценки величины А сложных оксидов, в частности в системе Y—Ba—Cu—O, предложена эмпирическая зависимость

$$\Delta H^0_{298}(ox) \approx -29{,}274 m_O,\ \text{кДж/моль}, \qquad (1.138)$$

где m_O — число кислородных атомов в молекуле сложного оксида.

Уравнение (1.138) применимо только при выполнении условия, по которому электроотрицательность центрального катиона сложного оксида ≥ 1,9 (по Полингу). При анализе применимости уравнения (1.138) для соединений системы $SrO—Bi_2O_3$ [39] предложена откорректированная зависимость:

$$\Delta H^0_{298}(ox) \approx (-16{,}0485 \pm 5{,}145) m_O,\ \text{кДж/моль}. \qquad (1.139)$$

Уравнения (1.138) и (1.139) были использованы для оценки СЭО сверхпроводящих и сопутствующих фаз в системах Y—Ba—Cu—O и Sr—Bi—Cu—O [39, 89, 94—97].

В [90, 98, 99] на основании анализа в 34 псевдобинарных системах: оксид — оксид (26), соединение — H_2O (5), галид — галид (1), галид — NH_3 выявлены некоторые закономерности изменения СЭО родственных двойных веществ и их связь с СЭО исходных простых соединений.

Для псевдобинарной оксидной системы $A_LO_M—B_pO_q$ возможно образование сложных оксидов $A_xB_yO_z(j)$. Введем некоторые обозначения и поясним их. Представим стандартные энтальпии образования простых и сложных оксидов следующим образом:

$$H^0_{at}(A_LO_M) = \Delta H^0_{298}(A_LO_M)/n(A_LO_M),\ \text{кДж/г-атом}; \qquad (1.140)$$

$$H^0_{at}(B_pO_q) = \Delta H^0_{298}(B_pO_q)/n(B_pO_q),\ \text{кДж/г-атом}; \qquad (1.141)$$

$$H^0_{at}(F)j = [\Delta H^0_{298}(j) - \Sigma m_i \cdot \Delta H^0_{298}(i)]/n_j,\ \text{кДж/г-атом}; \qquad (1.142)$$

где $n(i)$ и $n(j)$ — числа атомов в молекулах простых и сложного оксидов, m_i — число молей i-го простого оксида в j-м сложном, а $H^0_{at}(F)j$ — стандартная энтальпия образования j-го сложного оксида из i-х простых, приведенная к г-атому.

$$\bar{H}^0_{at}(j) = \Sigma X(i) \cdot H^0_{at}(i),\ \text{кДж/г-атом}, \qquad (1.143)$$

где $X(i)$ — мольная доля i-го простого оксида в сложном j-м оксиде. Уравнение (1.143) можно интерпретировать как стандартную энтальпию образования идеального твердого раствора из A_LO_M и B_pO_q, выраженную в кДж/г-атом.

Графическое исследование зависимости

$$H^0_{at}(F)j = f[H^0_{at}(A_LO_M), H^0_{at}(B_pO_q), \bar{H}^0_{at}(j)],\ \text{кДж/г-атом}, \qquad (1.144)$$

в координатах $\bar{H}^0_{at}(j)$ в диапазоне от $H^0_{at}(A_LO_M)$ до $H^0_{at}(B_pO_q)$ — ось абсцисс ($|H^0_{at}(A_LO_M)| > |H^0_{at}(B_pO_q)|$); $H^0_{at}(F)j$ — ось ординат показало, что она имеет в общем виде экстремум (минимум), ветви которого между $H^0_{at}(A_LO_M)$ и $H^0_{at}(F)_{min}$, $H^0_{at}(F)_{min}$ и $H^0_{at}(B_pO_q)$ могут быть описаны уравнениями линейной регрессии со средним отклонением от известных данных $H^0_{at}(F)j$ не более ±5 %. Схематически это представлено на рис. 1.1. При условии, что известно хотя бы одно достоверное значение СЭО — $H^{0*}_{at}(F)$ для одной из ветвей зависимости (1.144), остальные неизвестные значения $H^0_{at}(F)_j$ можно рассчитать по уравнениям:

левосторонние ветви

$$H^0_{at}(F)_j = \{H^{0*}_{at}(F)/[H^0_{at}(A_LO_M) - \bar{H}^{0*}_{at}]\}H^0_{at}(A_LO_M) - \{H^{0*}_{at}(F)/[H^0_{at}(A_LO_M) - \bar{H}^{0*}_{at}]\}\bar{H}^0_{at}(j),\ \text{кДж/г-атом}; \qquad (1.145)$$

правосторонние ветви

$$H^0_{at}(F)_j = \{H^{0*}_{at}(F)/[\bar{H}^{0*}_{at} - H^0_{at}(B_pO_q)]\}H^0_{at}(B_pO_q) + \{H^{0*}_{at}(F)/[\bar{H}^{0*}_{at} - H^0_{at}(B_pO_q)]\}\bar{H}^0_{at}(j),\ \text{кДж/г-атом}. \qquad (1.146)$$

Обнаруженные закономерности изменения СЭО родственных двойных соединений имеют общий характер и могут использоваться при ревизии известных, оценке неизвестных величин стандартных энтальпий для различных классов псевдодвойных неорганических соединений. Мы назвали выявленные зависимости энергетическим правилом линейной аппроксимации — ЭПЛА.

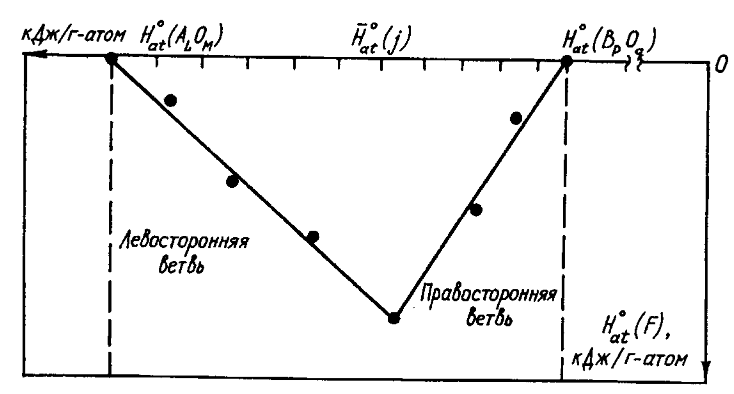


Рис. 1.1. Схема, иллюстрирующая энергетическое правило линейной аппроксимации (ЭПЛА) [90] (*пояснения в тексте*)

Исследование зависимостей $H^0_{at}(F)_j$ от условных размеров простых и сложных соединений, представленных суммами ионнодолевых радиусов элементов, позволило предложить размерное правило линейной аппроксимации (РПЛА) для ревизии и оценки СЭО родственных квазидвойных соединений [91].

Относительные размеры молекул $A_xB_yO_z(j)$, A_LO_M и B_pO_q можно интерпретировать как сферы с радиусами $\bar{r}(j)$ и $\bar{r}(i)$, нм:

$$\bar{r}(j)=\left(\frac{x}{x+y+z}\right)r_A+\left(\frac{y}{x+y+z}\right)r_B+\left(\frac{z}{x+y+z}\right)r_O; \quad (1.147)$$

$$\bar{r}(i)=\bar{r}(A_LO_M)=\left(\frac{L}{L+M}\right)r_A+\left(\frac{M}{L+M}\right)r_O; \quad (1.148)$$

$$\bar{r}(i)=\bar{r}(B_pO_q)=\left(\frac{p}{p+q}\right)r_B+\left(\frac{q}{p+q}\right)r_O, \quad (1.149)$$

где r_A, r_B и r_O — радиусы ионов элементов А, В и О при координационном числе, равном 6 [100].

Графическое изучение зависимостей

$$H^0_{at}(F)_j = f[\bar{r}(i), \bar{r}(j)], \quad (1.150)$$

выполненное для 30 систем в координатах: по оси абсцисс — $\bar{r}(j)$ в интервале от $\bar{r}(A_LO_M)$ до $\bar{r}(B_pO_q)$ при $\bar{r}(B_pO_q) > \bar{r}(A_LO_M)$, по оси

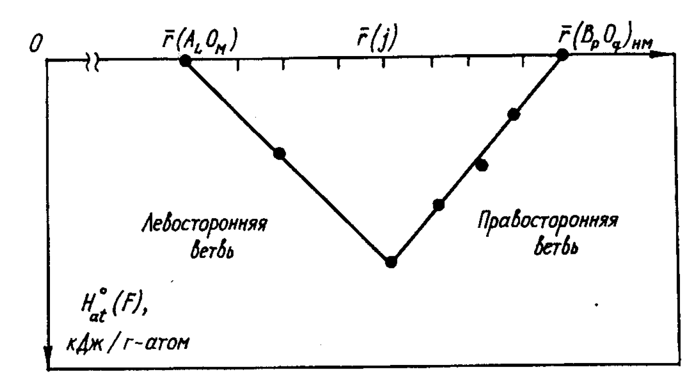


Рис. 1.2. Схема, иллюстрирующая размерное правило линейной аппроксимации (РПЛА) [91] (*пояснения в тексте*)

ординат — $H^0_{at}(F)_j$, показало, что зависимость (1.144) в общем виде имеет минимум, ветви которого между $\bar{r}(A_LO_M)$ и $H^0_{at}(F)_{min}$, $H^0_{at}(F)_{min}$ и $\bar{r}(B_pO_q)$ описываются уравнением линейной регрессии со средними отклонениями от справочных данных ±9,0 % (рис. 1.2).

Если известно хотя бы одно достоверное значение $H^{0*}_{at}(F)$ лево- или правосторонней зависимости (1.150), несложно рассчитать численное уравнение линейной регрессии, используя следующее выражение для левосторонних систем, кДж/г-атом:

$$H^0_{at}(F)_j=-\left[\frac{H^{0*}_{at}(F)\bar{r}(A_LO_M)}{\bar{r}^*-\bar{r}(A_LO_M)}\right]+\left[\frac{H^{0*}_{at}(F)}{\bar{r}^*-\bar{r}(A_LO_M)}\right]\bar{r}_j; \quad (1.151)$$

правосторонних систем:

$$H^0_{at}(F)_j=\left[\frac{H^{0*}_{at}(F)\bar{r}(B_pO_q)}{\bar{r}^*-\bar{r}(B_pO_q)}\right]+\left[\frac{H^{0*}_{at}(F)}{\bar{r}^*-\bar{r}(B_pO_q)}\right]\bar{r}_j. \quad (1.152)$$

Использование ЭПЛА и РПЛА позволяет с точностью, сравнимой с достигаемой в экспериментах, рассчитывать СЭО родственных квазидвойных соединений. В частности, в [98, 99] с применением ЭПЛА рассчитаны СЭО 20 сложных оксидов, в [91] с применением РПЛА — 19 оксидов, существование которых установлено при исследовании фазовых диаграмм [101].

В [102] предложен метод оценки ΔH^0_{298}, S^0_{298} и c^0_{p298} для медесодержащих сверхпроводников, проверенный на ВТСП систем YBaCuO и HgBaCaCuO. Суть метода в следующем. С использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [103] методами термодинамического моделирования [3] определяется зависимость величин кислородных индексов (числа атомов кислорода) в растворах, эквивалентных по содержанию металлов изучаемому ВТСП, от содержания меди и степени ее окисления, равной +3, в зависимости от температуры. Затем, когда известно мольное содержание простых оксидов в твердом идеальном растворе из данных моделирования, расчет стандартных термохимических свойств ВТСП с известным значением кислородного индекса выполняется по уравнениям:

$$\Delta H^0_{298}(j) = \Sigma n_i^{sol} \Delta H^0_{298}(i) + n^{sol}_{Cu_2O_3} \cdot \Delta H^0_{298}(Cu_2O_3); \quad (1.153)$$

$$S^0_{298}(j) = \Sigma n_i^{sol} \cdot S^0_{298}(i); \quad (1.154)$$

$$c^0_{p298}(j) = \Sigma n_i^{sol} \cdot c^0_{p298}(i), \quad (1.155)$$

где индексы j и i относятся к сложному (ВТСП) и простому оксиду соответственно; n_i^{sol} — число молей i-го простого оксида при заданной величине кислородного индекса (или содержании меди в состоянии +3) в твердом идеальном растворе, эквивалентном изучаемому ВТСП; $\Delta H^0_{298}(i)$, $S^0_{298}(i)$ и $c^0_{p298}(i)$ — стандартные характеристики простых оксидов.

Для оксида Cu_2O_3 эти свойства рассчитаны и приведены в [108], для остальных простых оксидов они общеизвестны. Приведем примеры, воспользовавшись данными из [102].

(i) Для ВТСП составов $HgBa_2CaCu_2O_{6,35}$ и $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8,44}$ с T_c = 127 и 133 К [105], по данным [106], ΔH^0_{298} равно соответственно –2338 и –3171 кДж/моль. Идеальный твердый раствор включает простые оксиды HgO, BaO, CaO, Cu_2O, CuO и Cu_2O_3. По результатам моделирования в растворах зависимости процентного содержания меди в состоянии окисления +3 $[Cu^{+3}]$ от величин кислородных индексов твердых растворов, эквивалентных по составу исходных металлов обсуждаемым ВТСП (y и z), следующие:

$$[Cu^{+3}] = -600{,}1904 + 100{,}02686\,y \text{ и}$$
$$[Cu^{+3}] = -533{,}25181 + 66{,}68263\,z. \quad (1.156)$$

Таблица 1.20

Известные и рассчитанные термохимические свойства ВТСП в системе YBaCuO [96]

Сверхпроводник	ΔH^0_{298}, кДж/моль		δ, %	S^0_{298}, кДж/моль		δ, %	C^0_{p298}, кДж/моль		δ, %
	Литер. данные	Расчетные		Литер. данные	Расчетные		Литер. данные	Расчетные	
$YBa_2Cu_3O_7$	–2706 [89]	–2748 [89]	–1,5	323,1 [89] 321,7 [108]	324,7	+0,5	283,7 [89]	281,5	–0,8
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	–2794,3 [89]	–2850	–2,0	345,1 [89]	350,8	+1,6	305,5 [89]	308,6	+1,0
$YBa_2Cu_4O_8$	–2881,2 [89]	–2928	–1,6	367,2 [89]	370,7	+1,0	322,5 [89]	329,7	+2,2
$YBa_2Cu_5O_9$	–3055,2 [89]	–3082	–0,9	411,4 [89]	408,6	–0,6	372,6 [89]	369,7	–0,8
$YBa_2Cu_3O_{6,69}$	–2689 [107]	–2665	–0,9	323,7 [109]	326,0	+0,9			
$YBa_2Cu_3O_{6,93}$	–2713 [107]	–2472	–1,0						
$YBa_2Cu_3O_{6,9}$	—	—	—	319,9 [110]	330,2	+3,2			
$YBa_2Cu_3O_{6,85}$	—	—	—	323,5 [109]	326,6	+0,9			
			Сред. ±1,5			Сред. ±1,2			Сред. ±1,2

Из (1.156), а также из результатов моделирования числа молей составляющих раствора (n_i^{sol}) известны. Величины $\Delta H^0_{298}(i)$ взяты по данным ИВТАНТЕРМО.

Расчет по уравнению (1.153) приводит к величинам СЭО для исследуемых ВТСП, равным –2317 и –3157,6 кДж/моль соответственно. Различие с данными [106] не превышает 1 %.

(ii) Рассчитанные подобным образом СЭО, а также S^0_{298} и c^0_{p298} (уравнения (1.154) и (1.155)) приведены в табл. 1.20 для ВТСП в системе YBaCuO.

В работах Х. Иококава с соавторами [111—113] предложен и успешно использован метод расчета СЭО из бинарных оксидов. Было найдено, что для перовскитоподобных соединений ABO_3 (B — переходный металл) стандартная энтальпия образования может быть хорошо описана с использованием предложенного Гольдшмидтом фактора толерантности (t) [114].

$$t \equiv (r_A + r_0)\Big/\sqrt{2(r_B + r_0)}, \qquad (1.157)$$

где r_A и r_B — радиусы ионов в А-расположении при координационном числе 12 и ионов при В-расположении с координационным числом 6.

Тогда для оксидов $A^IB^VO_3$

$$\Delta H^0_{298} = -168 + 270(1 - t), \text{ кДж/моль}, \qquad (1.158)$$

для $A^{II}B^{IV}O_3$

$$\Delta H^0_{298} = -125 + 1000(1 - t), \text{ кДж/моль}, \qquad (1.159)$$

для $A^{III}B^{III}O_3$

$$\Delta H^0_{298} = -90 + 720(1 - t), \text{ кДж/моль}. \qquad (1.160)$$

1.3.5.2. ГАЗООБРАЗНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Известные методы оценки СЭО для соединений в этом агрегатном состоянии немногочисленны.

Обычно находят линейные зависимости энтальпий атомизации подобных веществ и определяют коррелирующий параметр [45]. Энтальпии атомизации (стандартные энтальпии образования простых веществ в состоянии одноатомного идеального газа) приведены в табл. 1.21. Энтальпия атомизации является термическим эффектом реакции разложения в подобные простые вещества в газовой фазе:

Таблица 1.21

Энтальпии атомизации простых веществ, кДж/моль

Элемент	$\Delta H_{АТ}$	Элемент	$\Delta H_{АТ}$	Элемент	$\Delta H_{АТ}$	Элемент	$\Delta H_{АТ}$
Al	325	Fe	417	Np	500	Sc	377
As	300	Ga	280	0	250	Se	232
B	560	Ge	377	Os	790	Si	440
Ba	180	H	218	P	330	Sn	300
Be	326	Hf	621	Pb	195	Ta	782
Bi	209	Hg	61	Pd	372	Tc	660
Br	112	I	107	Po	130	Te	190
C	715	In	240	Pt	565	Th	590
Ca	177	Ir	670	Pu	350	Ti	470
Cd	122	Mg	147	Re	775	U	530
Cl	121	Mn	280	Rh	555	V	535
Co	428	Mo	660	Ru	655	W	850
Cr	400	N	470	S	275	Zn	130
Cu	339	Nb	730	Sb	266	Zr	610
F	79	Ni	430				

$$KA_n^g = K^g + n \cdot A^g, \qquad (1.161)$$

она связана с СЭО соединения следующими соотношениями:

$$\Delta H_{АТ}(KA_n) = \Delta H^0_{298}(K^g) + n \cdot \Delta H^0_{298}(A^g) - \Delta H^0_{298}(KA_n^g) =$$
$$= \Delta H_{АТ}(K) + n \cdot \Delta H_{АТ}(A) - \Delta H^0_{298}(KA_n^g). \qquad (1.162)$$

Тогда

$$\Delta H^0_{298}(KA_n^g) = \Delta H_{АТ}(K) + n \cdot \Delta H_{АТ}(A) - \Delta H_{АТ}(KA_n). \qquad (1.163)$$

В качестве коррелирующих параметров используются атомный номер элемента (катиона или аниона в соединении), электроотрицательность аниона, его ковалентный радиус.

Порядок расчетов следующий. Выбираются соединения, подобные изучаемому. Для них должны быть известны СЭО. Из уравнения (1.162) $\Delta H_{АТ}$ соединений определяются с помощью $\Delta H_{АТ}$ элементов (см. табл. 1.21). Затем их соотношение или зависимость представляют в графической форме в координатах $\Delta H_{АТ}$ соединений — коррелирующий параметр. Когда линейная зави-

симость становится очевидной, то рассчитывается уравнение зависимости ΔH_{AT} — параметр и по известному параметру определяется ΔH_{AT} изучаемого соединения. Затем по уравнению (1.163) устанавливается величина СЭО.

Как указывается в [45], использование в качестве параметров для летучих галогенов атомного номера приводит к погрешностям ±15 %, электроотрицательности или радиуса — ± 5 %.

В некоторых случаях возможно использовать методику, основанную на близости энергии химических связей [21]. Для этого желательно, чтобы сравниваемые соединения имели одинаковые формулы, подобные молекулярные конфигурации и атомные свойства. Например, для того чтобы найти $\Delta H_{298}^{0}(BCl_2F)$, мы предполагаем, что

$$E(B-Cl)_{BCl_2F} = E(B-Cl)_{BCl_3};\ E(B-F)_{BCl_2F} = E(B-F)_{BF_3} \quad \text{и} \quad \Delta H^0_{298}(BCl_2F) = 2/3\Delta H^0_{298}(BCl_3) + 1/3\Delta H^0_{298}(BF_3). \qquad (1.164)$$

Ограничимся этим далеко не полным перечнем неэмпирических методов оценки термохимических свойств неорганических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич Л. В., Ртищева Н. П. // Теплофизика высоких температур. 1965. Т. 3, № 1. С. 33—46.
2. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
3. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
4. Синярев Г. Б. // Изв. вузов. Транспортное и энергетическое машиностроение. 1966. № 2. С. 99—110.
5. Синярев Г. Б., Слынько Л. Е., Трусов Б. Г. // Тр. МВТУ. 1978. № 268. С. 4—21.
6. Horstmann A. Theorie der Dissociation // Lieb. Ann. 1873. Bd 170. S. 192—210.
7. Horstmann A. // Ostwald's Klassiker. Leipzig, 1903. N 137. S. 26—41.
8. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы / Под ред. В. К. Семенченко. М.: ГТТИ, 1950.
9. Eriksson G.// Acta Chem. Scand. 1971. V. 25, N 7. P. 2651—2658.
10. Eriksson G. // Chem. Scripta. 1975. V. 8, N 3. P. 100—103.
11. Turnbull A. G. // CALPHAD. 1983. V. 7, N 2. P. 137—147.

12. Lorenz J., Lukas H. L., Huckel E. E. et al. // CALPHAD. 1983. V. 7, N 2. P. 125—135.
13. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 3. М.: Наука, 1973.
14. Сурис А. Л. Термодинамика высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985.
15. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГИТТЛ, 1956.
16. Смирнова И. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1973.
17. Хачкурузов Г. А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1979.
18. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
19. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под. ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
20. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник. Т. 1 / Под. ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
21. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993.
22. Моисеев Г. К. // Деп. в ВИНИТИ. 1992. № 2845-В92.
23. Moiseev G. K., Sestak J. // Prog. Crystal Growth and Charact. 1995. V. 30. P. 23—81.
24. Latimer W. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1480—1495.
25. Кумок В. Н. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1987. С. 108—128.
26. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических соединений. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
27. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К. // Деп. в ВИНИТИ. 1976. № 4434-7Б Деп.
28. Веннер Р. Термохимические расчеты. М.: ИЛ, 1950.
29. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А. П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
30. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. // Thermochimica Acta. 1994. V. 237. P. 401—407.
31. Цагарейшвили Д. Ш., Бараташвили И. Б., Гвелесиани Г. Г. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 10. С. 2606—2610.
32. Drossbach P. Z. // Z. Elektrochem. 1955. Bd 59, N 6. S. 512—521.
33. Кубашевский О., Оллкокк С. Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1983.
34. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К. // Деп. в ВИНИТИ. 1976. № 4028-76 Деп.
35. Багдавадзе Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Цхадая Р. А., Гвелесиани Г. Г. // Изв. АН ГрузССР. 1988. Т. 14, № 3. С. 199—206.
36. Касенов Б. К. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32, № 10. С. 126—130.
37. Термические константы веществ: Справочник. Вып. 8, ч. 1. Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.

38. Moiseev G. K., Vatolin N. A., Sestak J. // Thermochimica Acta. 1994. V. 237. P. 409—419.
39. Моисеев Г. К., Жуковский В. М., Зябликова Н. В. и др. // Оксиды / Под ред. В. Б. Фетисова. Екатеринбург, 1995. С. 68—83.
40. Kubashevski O., Unal H. // High Temperature — High Pressure. 1977. V. 9, N 3. P. 361—365.
41. Абашидзе Т. Д., Цагарейшвили Д. Ш. // Докл. АН Груз ССР. 1982. Т. 8, № 1. С. 39—45.
42. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. // Докл. АН Груз ССР. 1965. Т. 37, № 3. С. 581—583.
43. Kelly K. K. // USA Bur. Mines. Bull. 1934. N 371.
44. Цагарейшвили Д. Ш. // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19, № 1. С. 75—81.
45. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987.
46. Moiseev G., Vatolin N., Stepanek B., Sestak J. // J. Thermal Analysis. 1995. V. 43. P. 469—476.
47. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К. // Деп. в ВИНИТИ. 1976. № 4435-76 Деп.
48. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. // Thermochimica Acta. 1994. V. 237. P. 391—400.
49. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Цагарейшвили Д. Ш. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1395—1397.
50. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. Sestakova V. // J. Thermal Analysis. 1995. V. 43. P. 477—488.
51. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
52. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.
53. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986.
54. Hisham M. W., Benson S. W. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91, N 13. P. 3631—3637.
55. Hisham M. W., Benson S. W. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89, N 10. P. 1905—1915.
56. Hisham M. W., Benson S. W. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89, N 13. P. 3417—3427.
57. Schwitzgebel K., Lowell P. S., Parsons T. B. // J. Chem. Eng. Data. 1971. V. 16, N 4. P. 419—423.
58. Hisham M. W., Benson S. W. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91, N 15. P. 5998—6009.
59. Каганюк Д. С. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, № 8. С. 2003—2008.
60. Казин И. В., Кускин В. И., Петрова С. М., Каганюк Д. С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58, № 1. С. 37—41.
61. Каганюк Д. С., Трахевский В. В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52, № 11. С. 1135—1138.
62. Le Van M. // Bullet. Soc. Chem. France. 1972. N 2. P. 579—583.
63. Docros M., Sannier H. // Thermochimica Acta. 1992. V. 196. P. 27—43.
64. Miedema A. R., Boom R., De-Boer F. R. // J. Less-Common Metals. 1975. V. 41. P. 283—298.

65. Bouten C. P., Miedema A. R. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 71. P. 147—160.
66. Niessen A. K., De-Boer F. R., Boom R. et al. // CALPHAD. 1983. V. 7. P. 51—70.
67. Шубин А. Б., Ямщиков Л. Ф., Распопин С. П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1986. № 4. С. 73—76.
68. Касенов Б. К., Абишев Д. Н., Бухарицин В. О. Термохимия арсенатов щелочных металлов. Алма-Ата: Наука, 1988.
69. Касенов Б. К., Шарипова З. М. // Неорг. материалы. 1991. Т. 27, № 9. С. 1995—1996.
70. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
71. Капустинский А. Ф. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 6. С. 568—573.
72. Резницкий Л. А. // Итоги науки и техники. Сер. Хим. термодинамика и равновесия. Т. 6. М.: ВИНИТИ, 1984. С. 3—48.
73. Резницкий Л. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3, № 10. С. 2458-2468.
74. Резницкий Л. А. // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24, № 2. С. 391—393.
75. Резницкий Л. А. // Неорг. материалы. 1985. Т. 21, № 4. С. 620—623.
76. Резницкий Л. А. // Неорг. материалы. 1993. Т. 29, № 9. С. 1310—1311.
77. Резницкий Л. А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 12. С. 2379—2382.
78. Резницкий Л. А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 3. С. 542.
79. Бурылев Б. П. Стандартные энтальпии образования и методы их определения. Краснодар: Изд-во Краснодар. политехн. ин-та, 1979.
80. Бурылев Б. П., Крицкая Е. Б., Мойсов Л. П., Костенко Н. Б. // Неорг. материалы. 1995. Т. 31, № 6. С. 788—790.
81. Poix P. // J. Solid State Chem. 1980. V. 31. P. 95—102.
82. Aronson S. // J. Nuclear Materials. 1982. V. 107. P. 346.
83. Pauling L. The Nature of the chemical bond. 3 rd Edition. N. Y.: Cornell University Press, 1960.
84. Дракин С. И., Ааринола П. К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 6. С. 970—973.
85. Морозова О. А., Корнюшко В. Ф., Коровин С. С., Дробот Д. В. // Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38, № 11. С. 1870—1874.
86. Головин Б. Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 3. С. 421—424.
87. Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Алдабергенов М. К., Абишев Д. Н. Термодинамические методы в неорганической химии. Караганда: Изд-во Караганд. ун-та, 1989.
88. Алдабергенов М. К., Балакаева Г. Т. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 3. С. 425—430.
89. Ilynych N., Zaitzeva S., Moiseev G. et al. // Thermochimica Acta. 1995. V. 266. P. 285—292.
90. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Докл. РАН. 1995. Т. 342, № 1. С. 65—69.
91. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Докл. РАН. 1996. Т. 346, № 3. С. 353—357.

92. Moiseev G., Zaitzeva S., Ilynych N. et al. // Abstracts of 8 International Conference on High Temperature Materials Chemistry. Vienna, Austria, 1994. P. 151.
93. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980.
94. Моисеев Г. К., Зайцева С. И., Ильиных Н. И. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4, № 12. С. 2433—2442.
95. Moiseev G. K., Vatolin N. A., Zaitzeva S. I. et al. // Thermochimica Acta. 1992. V. 198. P. 267—278.
✔ 96. Sestak J., Moiseev G., Tzagareishvili D. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33, Pt. 1. N1A. P. 97—102.
97. Моисеев Г. К., Ильиных Н. И., Шестак Я. и др. // Оксиды / Под ред. В. Б. Фетисова. Екатеринбург, 1995. С. 132—139.
98. Моисеев Г. К., Лейтнер И., Шестак Я., Жуковский В. М. // Оксиды / Под ред. В. Б. Фетисова. Екатеринбург, 1995. С. 60—67.
99. Moiseev G., Leitner J., Sestak J., Zhukovsky V. // Thermochimica Acta. 1996. V. 2662. P. 1—11.
100. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960.
101. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник / Под ред. Ф. Я. Галахова. М.: Наука, 1985. Т. 5, ч. 1; 1986. Т. 5, ч. 2; 1988. Т. 5, ч. 4.
102. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Химия твердого тела и новые материалы. Екатеринбург, 1996. С. 104—108.
103. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Ильиных Н. И., Зайцева С. И. // Докл. РАН. 1994. Т. 337, № 6. С. 775—778.
104. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 12. С. 2035—2041.
105. Антипов У. В., Путилин С. Н. // Природа. 1994. № 10. С. 3—16.
106. Резницкий Л. А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 7. С. 1943—1945.
107. Morrs L. R., Sonnenberger D. C., Thorn R. J. // Inorg. Chem. 1988. V. 27, N 12. P. 2106—2110.
108. Шейнман М. С., Тюрин С. А., Камелова Г. П. и др. // Труды XII Всесоюзной конференции по хим. термодинамике и калориметрии. Горький, 1988. Т. 1.
109. Гавричев К. С., Горбунов В. Е., Коновалова И. А. и др. // Неорг. материалы. 1988. Т. 24, № 12. С. 343—345.
110. Junod A., Eckert D., Graft T. et al. // Physica C. 1990. V. 168, N 5/6. P. 47—56.
111. Yokokawa H., Kawada T., Dokiya M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72, N 1. P. 152—153.
112. Yokokawa H., Kawada T., Dokiya M. // J. Solid State Chem. 1991. V. 94. P. 106—120.
113. Yokokawa H., Kawada T., Dokiya M. // J. Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 43—56.
114. Goodenough J. B., Londo J. M. // Landolt-Bernstein. New Series, Group III. 1970. V. 4a. P. 126.

Глава 2

ПРИМЕРЫ ОЦЕНКИ НЕИЗВЕСТНЫХ И РЕВИЗИИ ИЗВЕСТНЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ. ПРИМЕНЕНИЕ РАССЧИТАННЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Из-за ограниченного объема монографии мы не имеем возможности подробно охарактеризовать для каждого приведенного в БД вещества свойства, обнаруженные в справочниках или текущих периодических изданиях, а также детально рассмотреть результаты использования различных расчетных методов для определения других, неизвестных свойств каждого вещества. Поэтому мы ограничились кратким описанием принятого пути поиска необходимых свойств веществ и рядом примеров, взятых из практики нашей работы.

Если имеется возможность узнать содержание различных уже сформированных баз данных термодинамических свойств веществ на магнитных носителях, то поиск свойств для конкретного вещества (или группы соединений) начинается отсюда. Следующий этап — изучение опубликованных данных, в первую очередь справочных, например [1, 2]. Затем проводится поиск с привлечением реферативных журналов, в частности Chemical Abstracts, РЖ химии, РЖ металлургии, с глубиной поиска до 10 лет для выявления журнальных и иных публикаций по интересующему вопросу.

Вся обнаруженная информация для конкретного свойства каждого вещества анализируется на предмет возможных случайных или систематических ошибок, связанных с методом определения свойства, и для массива данных определяются среднеарифметическая величина и среднеквадратичные отклонения. В результате поиска становится ясно, какие свойства вещества неизвестны (или представляются сомнительными), что предопределяет выбор конкретного набора возможных расчетных мето-

дов определения (ревизии) неизвестных свойств. После выполнения необходимых расчетов полученные данные анализируются и устанавливается величина искомого свойства. Представляется важным ответить на вопросы: какие конкретно вещества и их свойства следует искать и вводить в исследуемую систему при выполнении компьютерных экспериментов? как удостоверяться, что эти вещества существуют?

Для конденсированных веществ главным источником этих сведений, кроме [1—25], являются фазовые диаграммы веществ, приведенные, например, в справочниках и монографиях [26—33], а также регулярно публикуемые в периодических изданиях. Кроме того, фазовые диаграммы дают очень нужную информацию о температурах и типах фазовых превращений веществ.

Сведения о возможности существования того или другого конденсированного и/или газообразного соединения можно найти в различных справочниках, монографиях и учебниках (см., например, [2, 34—41], Gmelin Handbuch Anorg. Chemie и т. д.).

Общим принципом формирования вещественных составляющих исходных систем для последующего выполнения компьютерных экспериментов является включение всех известных конденсированных и газообразных веществ, которые могут образоваться из элементов, присутствующих в системе.

Далее приведены некоторые примеры расчета термохимических свойств соединений, а также их использования при изучении различных проблем методами термодинамического моделирования.

2.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ [42]

Стандартная энтальпия образования. Эмпирическим путем нами установлено, что если электроотрицательность центрального катиона по Полингу (по шкале, приведенной в [43]) $\varepsilon_к^c \geq 1{,}9$, то величину стандартной энтальпии образования сложных оксидных соединений из простых оксидов (ΔH^0_{298}, СЭО) можно определить из следующего уравнения:

$$\Delta H^0_{298}\,(\text{из простых оксидов}) = -7{,}0\ m,\ \text{ккал/моль}, \qquad (2.1)$$

где m — количество ионов кислорода в соединении.

В рассматриваемых оксидных соединениях центральным катионом является ион меди (Cu^{2+}). Так как электроотрицательность меди по Полингу $\varepsilon_к = 1{,}9$ [43], то для расчета СЭО исследуемых соединений можно использовать уравнение (2.1). Следовательно:

$$\text{СЭО}\ (YBa_2Cu_3O_7) = 0{,}5\Delta H^0_{298}(Y_2O_3) + 1{,}5\Delta H^0_{298}(BaO) + 0{,}5\Delta H^0_{298}(BaO_2) + 3\Delta H^0_{298}(CuO) - 7m; \qquad (2.2)$$

$$\text{СЭО}\ (YBa_2Cu_3O_6) = 0{,}5\Delta H^0_{298}(Y_2O_3) + 2\Delta H^0_{298}(BaO) + 0{,}5\Delta H^0_{298}(Cu_2O) + 2\Delta H^0_{298}(CuO) - 7m; \qquad (2.3)$$

$$\text{СЭО}\ (YBa_2CuO_5) = \Delta H^0_{298}(Y_2O_3) + \Delta H^0_{298}(BaO) + \Delta H^0_{298}(CuO) - 7m; \qquad (2.4)$$

$$\text{СЭО}\ (BaCuO_2) = \Delta H^0_{298}(BaO) + \Delta H^0_{298}(CuO) - 7m. \qquad (2.5)$$

Результаты расчетов ΔH^0_{298} представлены в табл. 2.1.

В [44] с помощью калориметра растворения определено значение стандартной энтальпии образования фазы $YBa_2Cu_3O_y$; при этом найдено, что $\Delta H^0_{298}(YBa_2Cu_3O_{6,5}) = -633{,}7$ ккал/моль, что хорошо согласуется с данными табл. 2.1.

Стандартная энтропия. Согласно сведениям из [45], величина стандартной энтропии S^0_{298} фазы $YBa_2Cu_3O_7$, полученная путем интегрирования экспериментальной кривой $c_p/T = f(T)$, равна 78,12 кал/(К·моль). Для расчета S^0_{298} фаз $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ нами использован описанный в [46] инкрементный метод, в основе которого лежит равенство

$$S^0_{298} = n_к \cdot S_i^к + n_а \cdot S_i^а,$$

где $S_i^к$ и $S_i^а$ — инкременты энтропии катиона и аниона в соединении; $n_к$ и $n_а$ — стехиометрические коэффициенты.

Для определения величины $S_i^а$ иона O^{2-} использовано экспериментальное значение S^0_{298} фазы $YBa_2Cu_3O_7$, равное 78,12 кал/(К·моль), и величины $S_i^к$ для катионов Y, Ba, Cu, рекомендованные в [46]. Расчетное уравнение имеет вид:

$$S_i^а(O^{2-}) = 1/7[S^0_{298}(YBa_2Cu_3O_7) - S_i^к(Y) - 2S_i^к(Ba) - 3S_i^к(Cu)],$$

где $S_i^к(Y) = 12{,}3$ кал/(К·моль), $S_i^к(Ba) = 15{,}1$ кал/(К·моль) и $S_i^к(Cu) = 9{,}8$ кал/(К·моль). Следовательно, получаем $S_i^а(O^{2-}) = 0{,}89$ кал/(К·моль).

Таблица 2.1

Результаты расчетов ΔH^0_{298} образования фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ [42]

Фаза	Разложение фазы на простые оксиды	$-\Delta H^0_{298}$ простых оксидов, ккал/моль [21]	*m*	$-\Delta H^0_{298}$ исследуемой фазы, ккал/моль
$YBa_2Cu_3O_7$	0,5 Y_2O_3 1,5 BaO 0,5 BaO_2 3 CuO	455,4 132,3 151,6 37,1	7	662,3
$YBa_2Cu_3O_6$	0,5 Y_2O_3 2,0 BaO 0,5 Cu_2O 2,0 CuO	455,4 132,3 40,0 37,1	6	628,5
Y_2BaCuO_5	Y_2O_3 BaO CuO	455,4 132,3 37,1	5	659,8
$BaCuO_2$	BaO CuO	132,3 37,1	2	183,4

Тогда

$$S^0_{298}(YBa_2Cu_3O_6) = S^к_i(Y) + 2S^к_i(Ba) + 3S^к_i(Cu) + 6S^а_i(O^{2-}) = 77{,}2 \text{ кал/(К·моль)};$$

$$S^0_{298}(YBa_2CuO_5) = 2S^к_i(Y) + 2S^к_i(Ba) + S^к_i(Cu) + 5S^а_i(O^{2-}) = 53{,}9 \text{ кал/(К·моль)};$$

$$S^0_{298}(BaCuO_2) = S^к_i(Ba) + S^к_i(Cu) + 2S^а_i(O^{2-}) = 26{,}7 \text{ кал/(К·моль)}.$$

Приращение энтальпии ($H^0_{298} - H^0_0$) и стандартная теплоемкость (c^0_{p298}). По данным [45] экспериментальные значения приращения энтальпии и стандартной теплоемкости фазы $YBa_2Cu_3O_7$ соответственно равны 12 297 кал/моль и 68,31 кал/(К·моль). Значения упомянутых термодинамических функций для других исследуемых фаз были определены в приближении Дебая [47] по величине их грамм-атомных стандартных энтропий $S^0_{298}/(n_к + n_а)$ (см. табл. 2.2) с использованием таблиц функций Дебая, приведенных в [48]. Полученные при этом значения величин функций $H^0_{298} - H^0_0$ и c^0_{p298} для фаз YBa_2CuO_6, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ представлены в табл. 2.2.

Зависимость теплоемкости от температуры в интервале 298 K — температура плавления (T_m). Функция $c_p = f(T)$ конденсированных фаз в указанном интервале температур обычно выражается эмпирическим уравнением Майера — Келли [49]:

$$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}, \qquad (2.6)$$

где *a*, *b* и *c* — постоянные величины, если в рассматриваемой температурной области вещество не претерпевает фазовых превращений.

Для описания с высокой точностью функции $c_p = f(T)$ вещества в интервале 298 K — T_m необходимо располагать сведениями о его температуре плавления. Согласно данным [50], для фазы $BaCuO_2$ T_m приблизительно равна 1280 K, для $YBa_2Cu_3O_7$ — 1503 K.

Так как низкотемпературная кривая $c_p = f(T)$ для $YBa_2Cu_3O_7$ экспериментально определена [44], то представляется возможным найти значение величины производной $(\partial c_p/\partial T)^0_{p,298}$ для этой фазы при 298 K, которая равна $82{,}0 \cdot 10^{-3}$ кал/(моль·K^2). Тогда величины коэффициентов *a*, *b* и *c* уравнения (2.6) можно рассчитать с использованием предложенных в [46] формул:

$$b = (1/4)(c^0_{p298}/T_m)(T_m/298)^{1/4}; \qquad (2.7)$$

$$c = 0{,}132 \cdot 10^8[(\partial c_p/\partial T)^0_{p,298} - b]; \qquad (2.8)$$

$$a = c^0_{p298} - b \cdot 298 + c \cdot 298^{-2}. \qquad (2.9)$$

Вычисленные для интервала 298 K—T_m значения коэффициентов *a*, *b* и *c* для $YBa_2Cu_3O_7$ даны в табл. 2.2.

Для фазы $BaCuO_2$ зависимость ее низкотемпературной теплоемкости от температуры ко времени выполнения этой работы экспериментально не была изучена. Поэтому в целях определения значений коэффициентов *a*, *b* и *c* уравнения (2.6) для этой фазы воспользуемся полуэмпирическими формулами, рекомендованными в [51]:

$$a = n(5{,}96 - 0{,}3 \cdot c^0_{p298} \cdot \Theta_D/nT_m); \qquad (2.10)$$

$$b = 0{,}34 \cdot c^0_{p298}/T_m; \qquad (2.11)$$

$$c = n \cdot 0{,}9(a + b298 - c^0_{p298}/n)10^5, \qquad (2.12)$$

Таблица 2.2

Значения некоторых термодинамических функций фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$

Фаза	$n_k + n_\alpha = n$	$\frac{S^0_{298}}{n_k + n_\alpha}$, кал/(г-атом·К)	$H^0_{298} - H^0_0$, кал/моль	c^0_{p298}, кал/(К·моль)	τ, К
$YBa_2Cu_3O_7$	13	6,01 [45]	12297 [45]	68,31 [45]	—
$YBa_2Cu_3O_6$	12	6,43	12433	65,47	119
Y_2BaCuO_5	9	5,99	8883	48,38	127
$BaCuO_2$	4	6,68	4250	21,99	—

Фаза	T_m, К	$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^2$, кал/(К·моль)			Температурный интервал, К
		a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
$YBa_2Cu_3O_7$	1503	72,26	17,03	8,58	298—1503
$YBa_2Cu_3O_6$	1446	66,0	12,61	3,76	298—1446
Y_2BaCuO_5	1545	49,50	8,86	3,30	298—1545
$BaCuO_2$	1280 [50]	21,88	5,84	1,48	298—1280

где n — количество атомов в молекуле соединения (см. табл. 2.2): Θ_D — характеристическая температура Дебая, определенная по величине S^0_{298}/n с использованием таблиц функций Дебая [48]. Полученная по этой методике величина Θ_D для $BaCuO_2$ равна 384 К. Найденные из (2.10)—(2.12) для интервала 298 К—T_m величины постоянных a, b и c для $BaCuO_2$ представлены в табл. 2.2.

В связи с тем, что значения температуры плавления $YBa_2Cu_3O_6$ и Y_2BaCuO_5 не определены, представляется целесообразным величины коэффициентов a, b и c уравнения (2.6) найти с использованием эмпирических формул, содержащихся в [52]:

$$a = n \cdot 5{,}5; \tag{2.13}$$

$$b = n/8\tau; \tag{2.14}$$

$$c = 0{,}9 \cdot 10^5(a + 37{,}25n/\tau - c^0_{p298}), \tag{2.15}$$

где τ — некоторая характеристическая температура вещества, определяемая по величине c^0_{p298}/n с использованием таблицы функции $c_p/n = f(T/\tau)$, приведенной в [52]. В табл. 2.2 даны значения константы τ, а также величины коэффициентов a, b и c в интервале 298 К—T_m, найденные из выражений (2.13)—(2.15) для фаз $YBa_2Cu_3O_6$ и Y_2BaCuO_5.

Предложенные нами уравнения $c_p = f(T)$ для фаз $YBa_2Cu_3O_6$ и Y_2BaCuO_5 позволяют оценить величины температуры плавления последних. При этом исходили из экспериментального факта, согласно которому величина грамм-атомной теплоемкости (c_{pm}/n) при T_m примерно одинакова для всех соединений и, по данным К. Келли [53], приближенно равна 7,0 кал/(К·моль). Следовательно, если построить кривую $c_p = f(T)$ в координатах $c_p/n - T$, легко можно определить температуру, которая соответствует величине c_p/n = 7,0 кал/(К·моль) и тем самым оценить температуру плавления вещества.

В табл. 2.2 приведены приближенные значения температуры плавления фаз $YBa_2Cu_3O_6$ и Y_2BaCuO_5, найденные с использованием описанной методики.

Теплота и энтропия плавления. Экспериментально установлено, что для родственных веществ величина их грамм-атомной энтропии плавления ($\Delta S_f/n$) почти постоянна [53]. Проанализировав данные по энтропиям плавления простых и сложных оксидных соединений, мы нашли, что их $\Delta S_f/n$ приблизительно равна 2,1 кал/(К·г-атом). Теплота плавления вещества определяется соотношением $\Delta H_f = T_m \Delta S_f$, следовательно, нетрудно рассчитать искомые величины ΔH_f исследуемых фаз с использованием этого соотношения и значений их температур плавления по данным табл. 2.2. Рассчитанные величины ΔS_f и ΔH_f фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ представлены в табл. 2.3.

Теплоемкости в жидком состоянии. Для расчета теплоемкостей исследованных фаз в их жидком состоянии ($c_{pж}$) целесообразно воспользоваться выведенным в [54] соотношением

$$c_{pж} = c_{pт} + (1/4)\Delta S_f,$$

где $c_{pт}$ — теплоемкость фазы при температуре плавления. Значения $c_{pт}$ изучаемых веществ нами были определены из уравнения (2.6). Полученные при этом величины $c_{pт}$ и $c_{pж}$ для фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$ даны в табл. 2.3.

В заключение следует отметить, что в [55] методом ЭДС с твердым F-ионным электролитом в интервале температур 1000—1300 К определена температурная зависимость энергии Гиббса образования фазы $BaCuO_2$ из простых оксидов. Если использовать выведенное нами уравнение $c_p = f(T)$ для фазы $BaCuO_2$ и экспериментальные данные [55], то получим ве-

Таблица 2.3

Значения величин ΔS_f, ΔH_f, $c_{pт}$ и $c_{pж}$ для фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, Y_2BaCuO_5 и $BaCuO_2$

Фаза	ΔS_f, кал/(К·моль)	ΔH_f, кал/моль	$c_{pт}$, кал/(К·моль)	$c_{pж}$, кал/(К·моль)
$YBa_2Cu_3O_7$	27,3	41030	97,48	104,31
$YBa_2Cu_3O_6$	25,2	36440	84,0	90,30
Y_2BaCuO_5	18,9	29200	63,0	67,72
$BaCuO_2$	8,4	10750	29,27	31,36

личины $\Delta H^0_{298}(BaCuO_2) = -182,2$ ккал/моль и $S^0_{298}(BaCuO_2) = 23,0$ кал/(К·моль), которые отличаются от результатов настоящей работы в удовлетворительных пределах.

Термохимические свойства этих четырех фаз были рассчитаны в период, когда экспериментальное определение свойств сверхпроводника (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_7$ и сопутствующих фаз только начиналось. На основе этих свойств были рассчитаны температурные зависимости приведенной энергии Гиббса (ТЗПЭГ), введены в БД, и с их применением выполнена серия прогнозных компьютерных экспериментов.

Развита модель $YBa_2Cu_3O_y$ сверхпроводящей фазы — идеальный раствор 0,85 $YBa_2Cu_3O_7$ + 0,15 $YBa_2Cu_3O_6$. С использованием этой модели выполнены компьютерные эксперименты взаимодействия ВТСП с O_2, с воздухом, N_2, Ar, H_2, CO, CO_2, H_2O, смесями Ar + (O_2, N_2, H_2, H_2O, CO, CO_2) при общем давлении 1 атм в интервале 100 (400)—1500 K; в контакте с N_2, Ar и O_2 при изменении давления от 1 до 10^{-9} атм в широком интервале температур. Определены содержание $YBa_2Cu_3O_y$ и примесных фаз, содержание кислорода (индекс y) в зависимости от температуры, состава газовой фазы и давления. Известные на время выполнения этих исследований экспериментальные данные качественно всегда и в ряде случаев — количественно согласовались [56].

С использованием упомянутой модели выполнены исследования взаимодействия ВТСП с различными конденсированными веществами (металлы, соли, оксиды), потенциальными функциональными и конструкционными материалами для создания устройств, приборов, изделий, в которых возможен их контакт с ВТСП [57—60]. Исследования проведены для эквимольных исходных составов ВТСП + конденсированное вещество при общем атмосферном давлении в среде аргона при 100—1500 K. Изучено взаимодействие ВТСП с более чем 40 веществами.

При сопоставлении в интервале температур 100—300 K величин сопряжения параметров идеальной орторомбической фазы ВТСП с параметрами конденсированных фаз и результатов химического взаимодействия ВТСП с этими веществами установлено, в частности: а) сопряжение параметров структур ($\delta \leq 10$ %) для систем с участием Au, Ag, Pt, Pd, $BaCuO_2$, MgO, Y_2BaCuO_5, $NgAl_2O_4$, $BaSi_4$, $SrTiO_3$ коррелирует с отсутствием в них химического взаимодействия; б) несопряжение параметров структур ($\delta >$ 10 %) коррелирует с химическим взаимодействием, приводящим: 1) к полному разрушению ВТСП фазы и образованию новых фаз со структурами, не сопрягаемыми со структурой исходного ВТСП (системы с Si, W, SiO_2, SiC); 2) к частичному разрушению и деградации оставшейся ВТСП-фазы, образованию новых фаз со структурами, сопрягаемыми со структурой ВТСП-фазы (системы с Cu, GdN, CdN, Ga, V_2O_3, WO_3, C, Ti, Zr, Hf, Nb,V,Fe, Sn, In); 3) к частичному разрушению и росту содержания кислорода оставшейся ВТСП-фазы, образованию новых фаз со структурами, сопрягаемыми со структурой ВТСП-фазы (системы Y_2O_3, $SrSiO_3$, Al_2O_3, Ag_2O). Экспериментальные сведения согласуются с результатами этих исследований.

При использовании расчетных свойств фаз, полученных в [42], выполнены также исследования синтеза и термического разложения $YBa_2Cu_3O_y$, показавшие, в частности, что в области 400—500 K наблюдается распад фазы твердого раствора $YBa_2Cu_3O_y$, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [63] в условиях, близких к равновесным.

2.2. РАСЧЕТ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ В YBaCuO-СИСТЕМЕ

Первые оценки свойств известных и предполагаемых 34 фаз приведены в [64, 65]. Свойства были рассчитаны методами, описанными в [66, 67], и приведены в табл. 2.4. Проверка термодинамической стабильности фаз [68, 69] показала, что только 15 из них могут существовать в атмосфере кислорода или аргона. Дальнейшие исследования по уточнению термохимических свойств сверхпроводящих и сопутствующих фаз выполнены в серии работ [70—76]. Опишем процедуры определения основных свойств.

Таблица 2.4

Расчетные значения термохимических свойств реальных и гипотетических фаз в системе YBaCuO

Фаза	$-H^0_{298}$, ккал/моль	S^0_{298}, кал/(К·моль)	$H^0_{298} - H^0_0$, кал/моль	$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^2$, кал/(К·моль)			$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кал/моль	$c_{pж}$, кал/(К·моль)
				a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$			
$YBa_2Cu_3O_7$	662,3	78,12	12297	72,26	17,03	8,58	1503	41030	104,31
$YBa_2Cu_3O_6$	628,5	77,2	12433	66,0	12,61	3,76	1446	36440	90,3
Y_2BaCuO_5	659,8	53,9	8883	49,5	8,86	3,3	1545	29200	67,72
$BaCuO_2$	183,4	26,7	4250	21,88	5,84	1,48	1280	10750	31,36
Ba_2CuO_3	322,7	42,7	6068	33,0	6,72	1,62	1360	17140	45,21
Ba_3CuO_4	462,0	58,7	8233	44,0	9,28	1,92	1315	22090	60,28
$Y_2Ba_4O_7$	1010,3	91,3	13050	71,5	14,17	3,64	1400	38220	97,96
Y_2BaO_4	610,6	43,3	6499	38,5	6,65	3,01	1610	23670	52,75
$Y_2Ba_6Cu_4O_{13}$	1488,6	166,1	24278	137,5	25,5	8,50	1495	78490	188,38
$Y_2Ba_2O_5$	745,4	59,3	8693	49,5	9,0	3,15	1525	28820	67,82
$Y_4Ba_3O_9$	1357,2	102,6	15200	88,0	15,68	6,08	1555	52250	120,56
$YBa_2Cu_4O_8$	684,9	88,9	13548	82,5	13,35	7,20	1715	54020	113,03
$Y_2Ba_4Cu_8O_{13}$	1298,2	155,4	25330	137,5	25,4	4,25	1496	78540	188,38
$Y_2Ba_4Cu_8O_{15}$	1386,4	176,9	26691	159,5	26,97	13,05	1640	99880	218,52
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$	1342,3	166,2	24988	148,5	25,11	14,85	1645	93270	203,45
$Y_6Ba_{16}Cu_{10}O_{35}$	4099,0	444,9	65028	368,5	68,34	22,78	1495	210350	504,85
Y_2CuO_4	520,5	38,0	5964	38,5	5,81	4,13	1840	27050	52,75
$Y_2Ba_2Cu_4O_9$	931,4	102,1	15496	93,5	15,47	7,82	1680	59980	128,10
$Y_2Ba_8Cu_4O_{15}$	1767,2	198,1	28629	159,5	30,45	8,99	1450	88310	218,52
$Y_2Ba_{10}Cu_6O_{19}$	2134,0	251,5	36415	203,5	38,85	11,47	1450	112670	278,80
$Y_2Ba_6Cu_2O_{11}$	1400,0	144,7	20840	115,5	22,26	6,3	1440	63500	158,24
$Y_2Ba_4Cu_2O_9$	1121,8	112,7	16482	93,5	17,17	5,95	1510	53910	128,10
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	1368,6	166,9	27500	151,3	30,89	13,32	1645	96726	216,34
$Y_2Ba_8Cu_6O_{17}$	1855,4	219,3	32519	184,1	36,76	18,00	1276	88427	247,26
$Y_4BaCu_5O_{12}$	1312,6	124,0	21706	119,3	25,89	10,64	1342	62000	164,95
$Y_2Ba_6Cu_6O_{15}$	1576,8	187,4	28587	160,4	33,65	15,03	1266	77100	217,27
$Y_2Ba_3Cu_5O_{11}$	114,8	128,7	20723	114,64	25,55	10,08	1267	55875	157,38
$Y_2Ba_{12}Cu_6O_{21}$	2412,6	283,3	40383	225,4	40,59	23,94	1519	130786	307,49
$Y_2BaCu_3O_7$	748,0	75,3	12860	70,63	15,56	6,12	1309	35736	97,47
$Y_2Ba_{10}Cu_4O_{17}$	2045,8	229,9	30553	181,09	31,97	21,79	1092	71090	231,45
$Y_2Cu_2O_5$	526,3	48,7	7650	49,50	8,28	3,96	1500	28350	67,82
$YCuO_2$	261,3	23,9	3944	22,0	3,91	1,49	1560	13100	30,04
$Ba_2Cu_3O_5$	410,8	64,05	9910	53,29	16,48	3,968	1014	21294	74,87
$Ba_3Cu_5O_8$	638,4	101,42	15800	84,57	27,12	5,952	1011	33970	119,81

2.2.1. ВЕЛИЧИНЫ $H^0_{298} - H^0_0$ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ [70]

На основе сравнения с известными экспериментальными сведениями расчетных величин $H^0_{298} - H^0_0$ установлено, что для сложных оксидов уравнение

$$H^0_{298} - H^0_0 = S^{0*}_{298} \cdot \exp(-S^{0*}_{298}/98{,}277),\ \text{Дж·моль}^{-1}/n, \qquad (2.16)$$

где $S^{0*}_{298}(i) = S^0_{298}(i)/n$ и n — число атомов в молекуле соединения, позволяет определять приращение энтальпии с точностью ~ 1,5 %. Были ревизованы приведенные ранее сведения [64, 65] об этом свойстве для 17 фаз.

С использованием известных данных сделан анализ применимости различных расчетных методов оценки температур фазовых превращений.

Аддитивный метод. В [77] для оценки T фазовых превращений сложных оксидов предложено уравнение

$$T_{\text{пл}} \approx \bar{K}\Sigma N_i \cdot T_{\text{пл}}(i), \qquad (2.17)$$

где $\bar{K}$ — эмпирический корреляционный коэффициент для группы родственных веществ и одинаковых типов превращений; N_i — мольная доля i-го простого оксида в сложном; $T_{\text{пл}}(i)$ — температура плавления i-го простого оксида.

При расчетах по (2.17) температуры плавления оксидов приняты по [4, 10, 21] для Cu_2O, CuO, Y_2O_3, BaO, BaO_2 соответственно равными 1509, 1609, 2977, 2193, 723 K. (Из этих же работ заимствовали сведения по $T_{\text{ф.п}}$ для других простых и сложных оксидов.) Коэффициент $\bar{K}$ в (2.17) определяли следующим образом. Сначала рассчитывали K_i для каждого соединения с известной $T_{\text{ф.п}}$ по уравнению

$$K_i = T'_{\text{пл}}(i)/\Sigma N_i \cdot T_{\text{пл}}(i), \qquad (2.18)$$

где $T'_{\text{пл}}$ — экспериментальная температура i-го соединения, а $\Sigma N_i \cdot T_{\text{пл}(i)}$ вычисляется. Для различных соединений одинакового варианта фазового превращения группировали значения K_i и находили среднеарифметическую величину, равную $\bar{K}$. Затем с использованием $\bar{K}$ по (2.17) рассчитывали температуру, сравнивали ее с экспериментально полученной для каждого соединения и находили расхождение. Если сходимость считали удовлетворительной, то полагали возможным использовать полученную зависимость (2.17) для оценки неизвестных $T_{\text{ф.п}}$.

Поскольку, по имеющимся сведениям, в YBaCuO-системе только $YCuO_2$ и $Y_4Ba_3O_9$ плавятся конгруэнтно [78], мы сочли необходимым дополнительно проанализировать K_i для других сложных оксидных соединений, плавящихся конгруэнтно, чтобы определить достоверную величину $\bar{K}$ (табл. 2.5).

Результаты определения $\bar{K}$ для трех вариантов фазовых превращений и температур, рассчитанных с применением этих коэффициентов по (2.17), приведены в табл. 2.5. Из нее видно, что наблюдается определенное согласование эксперимента и расчета, позволяющее применять уравнения

$$T_{\text{ИП}} \approx 0{,}6973 \cdot \Sigma N_i \cdot T_{\text{пл}}(i),\ \text{K}; \qquad (2.19)$$

$$T_{\text{КП}} \approx 0{,}9400 \cdot \Sigma N_i \cdot T_{\text{пл}}(i),\ \text{K}; \qquad (2.20)$$

$$T_{\text{РКС}} \approx 0{,}5820 \cdot \Sigma N_i \cdot T_{\text{пл}}(i),\ \text{K}, \qquad (2.21)$$

где ИП, КП и РКС означают инконгруэнтное, конгруэнтное плавление, разложение в кристаллическом состоянии, для оценки неизвестных температур превращения сложных оксидов. Кроме состава сложного оксида и температур плавления составляющих его простых оксидов необходимо знать тип превращения.

Оценка температур плавления по известной температурной зависимости теплоемкости соединения. Согласно [21], для кристаллических неорганических соединений при температуре плавления $c_p(T) \approx A = 30{,}32 \pm 2{,}1$ Дж/(К·г-атом). Следовательно, решив уравнение

$$c_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{пл}} - c \cdot 10^5 \cdot T_{\text{пл}}^{-2} = A, \qquad (2.22)$$

можно оценить температуру плавления конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений. Определение средней величины A для веществ, претерпевающих эти два типа превращений, сделано раздельно.

Для соединений с известными температурами плавления и $c_p = f(T)$ проведены следующие операции. По (2.22) и известной температуре плавления рассчитывали для каждого соединения величину A_i. Для группы веществ с однотипными превращениями определяли среднеарифметическую величину $\bar{A}$. Затем по известным зависимости $c_p = f(T)$ и величине $\bar{A}$ находили расчетную

Таблица 2.5

Коэффициенты $\bar{K}$ в уравнении (2.17) и результаты сравнения температур фазовых превращений

Соединение	$T_{ф.п}$, K (эксперимент)	K_i	$T_{ф.п}$, K (по (2.17), с коэффициентом $\bar{K}$)	δ, %
		Плавящиеся инконгруэнтно		
$BaCuO_2$	1318	0,6933	1326	+0,6
$Y_2Cu_2O_5$	1428	0,6917	1439	+0,8
Y_2BaCuO_5	1543	0,6935	1574	+2,0
$YBa_2Cu_3O_7$	1288	0,7107	1264	–1,9
		$\bar{K}$ = 0,6973 ± 0,006		$\lvert\delta\rvert$ = 1,315
		Плавящиеся конгруэнтно		
$Y_4Ba_3O_9$	2433	0,971	2358	–3,1
$YCuO_2$	1843	0,893	1940	+5,3
Al_2TiO_5	2163	0,97	2100	–2,9
$Ba_3Al_2O_6$	2023	0,91	2092	+3,4
$BaTiO_3$	1978	0,912	2038	+3,0
Ba_2SiO_4	2033	0,955	2000	–1,6
$BaMoO_4$	1733	1,06	1535	–11,4
$BaSiO_3$	1878	0,90	1968	+4,8
$CuFeO_2$	1470	0,902	1532	+4,2
$CuFe_2O_4$	1563	0,967	1520	–2,8
$BaWO_4$	1748	0,89	1850	+5,8
		$\bar{K}$ = 0,94 ± 0,03		$\lvert\delta\rvert$ = 3,9
		Разлагающиеся в кристаллическом состоянии		
Y2Ba2O5	1313	0,514	1486	+13,2
Y_2BaO_4	1673	0,647	1504	–10,0
$Y_2Ba_4O_7$	1413	0,60	1368	–3,2
Ba_2CuO_3	1123	0,5621	1163	+3,5
$Ba_3Cu_5O_8$	1073	0,587	1064	–0,85
		$\bar{K}$ = 0,582 ± 0,05		$\lvert\delta\rvert$ = 6,2

температуру для каждого соединения, сравнивали с экспериментальной и определяли расхождение.

Уравнения $c_p = f(T)$ соединений YBaCuO-системы взяты из [72], для остальных сложных соединений рассчитаны по методике [72]; уравнения температурной зависимости теплоемкости простых оксидов заимствованы из [4]. Как и ранее, для определения достоверного значения $\bar{A}$ дополнительно анализировали A_i для группы конгруэнтно плавящихся сложных оксидов. Результаты анализа приведены в табл. 2.6. Из нее видно, что средние значения A для инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся соединений несколько различаются. Согласование расчетных и экспериментальных температур находится в пределах от +33 до –25 %.

Сравнение двух методов показывает, что метод аддитивного сложения температур плавления простых оксидов с использованием эмпирических корреляционных коэффициентов, полученных из экспериментальных данных для групп родственных соединений, более приемлем для оценки неизвестных температур фазовых превращений сложных оксидов.

2.2.2. СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ [71]

Стандартные энтропии образования из элементов для 34 фаз YBaCuO-системы были рассчитаны [64, 65] с применением метода инкрементов ионов [42, 46] : $S_i^к(Y)$ = 51,4386; $S_i^к(Ba)$ = 63,1482; $S_i^к(Cu)$ = 40,9836 и $S_i^а(O^{2-})$ = 3,722 Дж/К. Для конкретного соединения, например $YBa_2Cu_3O_6$, расчет проводили по схеме

$$S^0_{298} = S_i^к(Y) + 2S_i^к(Ba) + 3S_i^к(Cu) + 6S_i^а(O^{2-}). \qquad (2.23)$$

В [79—81] показана возможность применения метода аддитивного сложения стандартных энтропий оксидов, образующих сложное соединение, для определения $S_{298}{}^0$. При этом, например для $YBa_2Cu_3O_6$, расчет проводится по схеме

$$S^0_{298} = 0{,}5S^0_{298}(Y_2O_3) + 2S^0_{298}(BaO) + \\ + 2S^0_{298}(CuO) + 0{,}5S^0_{298}(Cu_2O). \qquad (2.24)$$

Интересно сравнить возможности инкрементных методов (2.23) и (2.24), с учетом экспериментальной информации, полученной к этому времени. В [71] выполнен обзор данных, затем для каждой

Таблица 2.6

Коэффициенты A_i в уравнении (2.22) и результаты сравнения температур фазовых превращений

Соединение	$T_{пл}$, K (эксперимент)	$A = c_p(T_{пл})$, Дж/(К·г-атом)	$T_{пл}$, K (по (2.22) при $A = \bar{A}$)	δ, %
Плавящиеся с полным или частичным разложением				
$BaCuO_2$	1318	30,8055	1070	–18,9
$Y_2Cu_2O_5$	1428	28,923	1502	+5,6
Y_2BaCuO_5	1543	28,374	1660	+7,6
$YBa_2Cu_3O_7$	1288	29,452	1226	–4,8
		$\bar{A} = 29,39 \pm 0,52$		$\lvert\delta\rvert = 9,2$
Плавящиеся без разложения				
$Y_4Ba_3O_9$	2433	31,895	2196	–9,7
$YCuO_2$	1943	29,4	2349	+32,8
Al_2TiO_5	2163	34,568	1658	–23,3
$Ba_3Al_2O_6$	2023	34,120	1516	–25,1
$BaTiO_3$*	1978	(27,592)	(4065)	(+105,6)
Ba_2SiO_4	2033	30,106	2033	+14,6
$BaMoO_4$	1733	31,130	1727	–0,35
$BaSiO_3$	1878	29,137	2375	+26,4
$CuFeO_2$	1470	32,500	1280	–12,9
$CuFe_2O_4$	1563	30,607	1722	+10,2
$BaWO_4$	1748	30,600	1863	+6,6
		$\bar{A} = 31,40 \pm 0,73$		$\lvert\delta\rvert = 16,2$

* Для $T > 1800$ К экспериментальных данных $c_p = f(T)$ для $BaTiO_3$ и TiO_2 мы не обнаружили. Экстраполяция $c_p = f(T)$ (298—1800 К) на область более высоких температур, по-видимому, неправомерна и приводит к низким значениям $c_p = (T_{пл})$ и огромным различиям результатов опыта и расчета. При расчете $\bar{A}$ данные для $BaTiO_3$ как случайную величину не учитывали.

фазы определены базовые величины $\bar{S}^0_{298}$ и среднеквадратичные отклонения от среднеарифметических величин (табл. 2.7). Очевидно, что $\bar{S}^0_{298}(YBa_2Cu_3O_7) = 323,06 \pm 0,77$ Дж/(К·моль) наиболее достоверная и $S^0_{298}(YCuO_2) = 95,48 \pm 4,48$ Дж/(К·моль) наименее достоверная величины. В табл. 2.7 приведены результаты сравнения рассчитанных по (2.23) и (2.24) величин S^0_{298} с базовыми значениями для различных фаз. На основе сравнения можно сделать заключение, что оба метода могут быть использованы для расчета стандартных энтропий образования соединений в

Таблица 2.7

Сравнение величин $S^0_{298}(i)$, рассчитанных методом суммы инкрементов ионов и $\Sigma S^0_{298}(ox)$, с базовыми величинами

Соединение	S^0_{298}, Дж/(К·моль) (базовое значение)	$\Sigma S^0_{298}(ox)$* (по (2.24))		Σ инкрементов ионов (по (2.23))	
		S^0_{298}, Дж/(К·моль)	δ, % от базового значения	S^0_{298}, Дж/(К·моль)	δ, % от базового значения
$YBa_2Cu_3O_7$	323,06 ± 0,77	329,62	+2,03	326,70	+1,13
$YBa_2Cu_3O_6$	316,77 ± 3,66	322,16	+1,7	322,85	+1,92
$YBa_2Cu_4O_8$	366,27 ± 2,83	372,28	+1,64	371,78	+1,5
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	344,22 ± 2,45	350,95	+1,96	349,10	+1,42
$YCuO_2$	95,48 ± 4,48	96,08	+63	99,95	+4,68
$Y_2Cu_2O_5$	200,60 ± 3,10	184,42	–8,06	203,70	+1,54
			$\lvert\delta\rvert = 2,67$ %		$\lvert\delta\rvert = 2,03$ %

* S^0_{298} простых оксидов взяты из [21].

YBaCuO-системе. Однако для фазы $Y_2Cu_2O_5$ расчет методом $\Sigma S^0_{298}(ox)$ приводит к значительному (–8,06 %) отклонению от базовой величины. При использовании метода инкрементов ионов максимальное отклонение равно +4,68 % для фазы $YCuO_2$. Среднее абсолютное значение отклонений от базовых значений при использовании метода $\Sigma S^0_{298}(ox)$ выше, чем при использовании метода инкрементов. Поэтому можно полагать, что рассчитанные с применением инкрементов ионов величины $S^0_{298}(i)$ ближе к истинным.

Обращает на себя внимание, что для всех соединений отклонения $S^0_{298}(i)$ от базового значения имеют положительный знак, т. е. расчетные величины несколько завышены по сравнению с базовыми. Это позволяет внести уточнение в величину инкремента $S^а_i(O^{2-})$. Ранее [42] эта величина определена равной 3,722 Дж/К исходя из базового значения $S^0_{298}(YBa_2Cu_3O_7)$ = = 326,7 Дж/(К·моль) [45] по уравнению:

$$S^а_i(O^{2-}) = 1/7[S^0_{298}(YBa_2Cu_3O_7) - S^к_i(Y) - 2S^к_i(Ba) - 3S^к_i(Cu)], \quad (2.25)$$

где $S^к_i(i)$ взяты из [46].

Исходя из уточненного базового значения $S^0_{298}(YBa_2Cu_3O_7)$ = 323,06 ± 0,77 Дж/(К·моль) (табл. 2.7) и используя $S^к_i(i)$ из [46], по уравнению (2.25) получаем скорректированное значение $S^а_i(O^{2-})$

$= 3{,}1963$ Дж/К. Представляется целесообразным использовать метод инкрементов ионов, составляющих соединение, с учетом этой величины для уточнения ранее полученных данных.

В табл. 2.8 приведены величины $S^0_{298}(i)$ для основных соединений системы YBaCuO, рассчитанные по (2.23) и (2.24), причем при расчете по (2.23) учитывали скорректированное значение для кислородного аниона. Из табл. 2.8 следует, что для окончательного заключения о том, какой из методов расчета $S^0_{298}(i)$ сложных оксидов дает более правильные результаты, информации недостаточно. По сравнению с базовыми величинами более предпочтительным представляется метод инкрементов при учете откорректированного значения $S^a_i(O^{2-})$. Поэтому до появления более полной и достоверной информации сведения о $S^0_{298}(i)$, приведенные в табл. 2.8, могут использоваться при термодинамических исследованиях.

Различие между этими величинами и $S^0_{298}(i)$, рассчитанными по (2.24), для большинства соединений не превышает ~ 2 %. Однако для фаз Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$, Y_2BaO_4, Ba_3CuO_4, $BaCu_2O_2$ различия значительны и составляют соответственно, %: –4,87; 8,17; –5,21; +4,35 и +7,87. Сопоставление рекомендуемых $S^0_{298}(i)$ с данными, приведенными в [64, 65, 42], не выявляет столь существенных различий. Поскольку среднее отклонение не превышает 1,5 %, то величины $S^0_{298}(i)$, взятые из этих работ, достаточно корректны и также могут использоваться при термодинамических расчетах.

2.2.3. ТЕПЛОЕМКОСТИ ФАЗ [72]

В [42, 64, 65] с применением различных эмпирических и квазитермодинамических закономерностей нами рассчитаны температурные зависимости теплоемкости ($c_p = f(T)$) для 34 реальных и гипотетических соединений системы YBaCuO. Накопленная к настоящему времени экспериментальная и расчетная информация (табл. 2.9) позволила оценить теплоемкость соединений в этой системе более точно.

Из данных табл. 2.9 выбрали величины $c^0_p(298)$ для каждого соединения. Затем находили базовую величину $c^0_p(298)$ как среднеарифметическую. Значения $\overline{c}^0_p(298)$ для ряда соединений приведены в табл. 2.10 вместе со среднеквадратичными отклонениями от среднеарифметических величин. Из нее следует, что

Таблица 2.8

Стандартные энтропии образования некоторых фаз в YBaCuO-системе

Соединение	S^0_{298}, Дж/(К·моль) (рассчитано как $\Sigma S^0_{298}(ox)$)	Метод инкрементов ионов		S^0_{298}, Дж/(К·моль)*
		S^0_{298}, Дж/(К·моль)	δ, % от базового S^0_{298}	
$YBa_2Cu_3O_6$	322,16	319,86	+0,98	322,85
$YBa_2Cu_3O_7$	329,62	323,06	0	326,70
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	350,95	345,15	+0,27	349,10
$YBa_2Cu_4O_8$	372,28	367,24	+0,26	371,78
$YBa_2Cu_5O_9$	414,94	411,42	—	—
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	459,06	454,15	—	458,56
Y_2BaCuO_5	212,15	223,0	—	225,41
$Y_2Cu_2O_5$	184,42	200,83	+0,11	203,66
$YCuO_2$	96,08	98,81	+3,5	99,95
Y_2BaO_4	169,50	178,81	—	181,08
$Y_2Ba_2O_4$	239,88	245,16	—	248,0
$Y_2Ba_4O_7$	380,64	377,84	—	381,82
$BaCuO_2$	113,04	110,52	—	111,66
Ba_2CuO_3	183,42	176,87	—	178,57
Ba_3CuO_4	253,80	243,21	—	245,48
$BaCu_2O_2$	163,43	151,51	—	—

* С учетом скорректированного значения $S^a_i(O^{2-}) = 3{,}1963$ Дж/(К·моль).

$\overline{c}^0_p(298)$ для фазы $YBa_2Cu_3O_7$ определена с наиболее высокой достоверностью. Для Y_2BaCuO_5 и Y_2BaO_4 среднеквадратичные отклонения имеют максимальные значения и равны соответственно ±8,57 и ± 7,2 Дж/(К·моль). Для остальных соединений средняя величина среднеквадратичного отклонения составляет ±2,1 Дж/(К·моль).

При оценке корректности температурных зависимостей теплоемкости соединений мы были вынуждены ограничиться сравнением результатов расчетов, за исключением сведений для $YBa_2Cu_3O_7$, поскольку при $T > 298$ К надежных экспериментальных данных не обнаружили.

Сравнение температурных зависимостей теплоемкости соединений проводили следующим образом. Для 298, 500, 1000 и 1200 К по уравнениям $c_p = f(T)$, приведенным в табл. 2.9 для ряда соединений, рассчитывали и сравнивали величины теплоемкостей (Δc_p, %, табл. 2.11). Для $YBa_2Cu_3O_7$ Δc_p определяли относительно экспериментальных данных [83], причем для 1000 и 1200 К сделана их экстраполяция. Для остальных соединений табл. 2.11 срав-

Таблица 2.9

Стандартная теплоемкость и температурная зависимость теплоемкости некоторых фаз в YBaCuO-системе (по литературным данным)

c^0_{p298}, Дж/(К·моль)	$c_p = f(T)$, $T > 298$ К, Дж/(К·моль)	Ссылки и примечания
	$YBa_2Cu_3O_x$, $x \cong 7$	
282,1 ($x \cong 7{,}0$)	—	[82], эксперимент
285,8 ($x \cong 7{,}0$)	—	[45], эксперимент
285,03 ($x \cong 7{,}0$)	$319{,}82 + 52{,}02 \cdot 10^{-3} \cdot T - 45{,}55 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—600 К	[83], эксперимент
283,52 ($x = 6{,}9$)	—	[84], эксперимент
284,7 ($x = 7$)	—	[85], эксперимент
282,7 ($x = 6{,}98$)	—	[86], эксперимент
287,12 ($x \cong 7$) $T = 300$ К	При 700 К $c_p = 362$	[87], эксперимент
283,0 ($x = 7$)	$302{,}19 + 71{,}219 \cdot 10^{-3} \cdot T - 35{,}882 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65, 42], расчет с использованием эмпирических зависимостей
283,81 ($x \cong 7$)	$438 - 2387 \cdot T^{-0,5} - 18{,}15 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 11{,}97 \cdot 10^7 \cdot T^{-3}$, 100—1200, К	[88], рассчитано на основе экспериментов при низких температурах
297,8 ($x = 7$)	$303{,}75 + 66{,}39 \cdot 10^{-3} \cdot T - 22{,}85 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[89], рассчитано с учетом известных Θ_D и c^0_{p298}
295 ($x = 6{,}9$) $T = 300$ К	По графику при 730 К $c_p = 1000$ Дж/(К·моль)	[90], эксперимент
	$YBa_2Cu_3O_x$, $x \cong 6$	
274,0 ($x = 6$)	$276{,}0 + 52{,}735 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15{,}72 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65, 42], рассчитано с учетом известного значения c^0_{p298}
269,3 ($x = 6{,}3$) $T = 300$ К	—	[86], эксперимент
280,21 ($x = 6$)	При 700 К $c_p = 353{,}25$	[87], эксперимент
	$YBa_2Cu_4O_8$	
319,5	—	[85], эксперимент

Продолжение таблицы 2.9

c^0_{p298}, Дж/(К·моль)	$c_p = f(T)$, $T > 298$ К, Дж/(К·моль)	Ссылки и примечания
327,73	$345{,}0 + 55{,}83 \cdot 10^{-3} \cdot T - 30{,}11 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65], расчет с использованием эмпирических зависимостей
320,5	$473 - 2241 \cdot T^{-0,5} - 25{,}59 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 16{,}24 \cdot 1 - 10^7 \cdot T^{-3}$, 100—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	$YBa_2Cu_3O_{7,5}$	
298,62	—	[91], эксперимент
304,26	$316{,}37 + 64{,}59 \cdot 10^{-3} \cdot T - 27{,}852 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65], расчет с использованием эмпирических зависимостей
	Y_2BaCuO_5	
202,5	$207{,}0 + 37{,}052 \cdot 10^{-3} \cdot T - 13{,}8 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65, 42], расчет с использованием эмпирических зависимостей
185,35	$205{,}2 + 33{,}352 \cdot 10^{-3} \cdot T - 28{,}05 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	$BaCuO_2$	
82,85	$8284 + 2{,}927 \cdot 10^{-3} \cdot T$, 298—$T_{пл}$, К	[92], оценочный расчет
91,80	$91{,}5 + 24{,}42 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}19 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—Тпл, К	[64, 65, 42], расчет с использованием эмпирических зависимостей
89,33	$91{,}4 + 24{,}43 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8{,}3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	$Y_2Cu_2O_5$	
198,67	$207{,}0 + 34{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 16{,}56 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65], расчет с использованием эмпирических зависимостей

Окончание таблицы 2.9

c^0_{p298}, Дж/(К·моль)	$c_p = f(T)$, $T > 298$ К, Дж/(К·моль)	Ссылки и примечания
186,6 ± 0,4	—	[93], эксперимент
195,78	$203{,}2 + 49{,}07 \cdot 10^{-3} \cdot T - 19{,}75 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200, К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	$YCuO_2$	
89,86	$92{,}0 + 16{,}35 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}23 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65], расчет с использованием эмпирических зависимостей
87,57	$93{,}8 + 16{,}38 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9{,}87 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	Y_2BaO_4	
155,11	$161{,}0 + 27{,}81 \cdot 10^{-3} \cdot T - 12{,}59 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65], расчет с использованием эмпирических закономерностей
140,67	$168{,}3 + 13{,}27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 28{,}05 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	$Y_4Ba_3O_9$	
358,90	$368{,}0 + 65{,}57 \cdot 10^{-3} \cdot T - 25{,}43 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	[64, 65], расчет с использованием эмпирических закономерностей
358,18	$419{,}5 + 30{,}88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 64{,}40 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
	$BaCu_2O_2$	
120,36	$121{,}3 + 28{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8{,}3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 300—1200 К	[88], рассчитано на основе данных экспериментов при низких температурах
114,35	$115{,}3 + 25{,}974 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7{,}716 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, 298—$T_{пл}$, К	Рассчитано нами по методам, использованным в [64,65]

Таблица 2.10

Базовые величины c^0_{p298} для некоторых фаз в системе YBaCuO

Соединение	$c^0_p(298)$, Дж/(К·моль)	Источник	$\bar{c}^0_p(298)$, Дж/(К·моль)
$YBa_2Cu_3O_7$	282,1	[82]	283, 71 ± 0,41
	285,8	[45]	
	285,3	[83]	
	283,52	[84]	
	284,7	[85]	
	282,7	[86]	
	283,0	[64, 65, 42]	
	283,81	[88]	
$YBa_2Cu_3O_6$	274,0	[64, 65, 42]	274,63 ± 3,05
	269,70	[86] ($x = 6{,}3$)	
	280,2	[87]	
$YBa_2Cu_4O_8$	319,5	[85]	322,58 ± 2,6
	327,73	[64, 65]	
	320,5	[88]	
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	298,62	[91]	301,44 ± 2,82
	304,26	[64, 65]	
$YBa_2Cu_3O_5$	202,5	[64, 65, 42]	193,93 ± 8,57
	185,35	[88]	
$BaCuO_2$	91,8	[64, 65, 42]	90,56 ± 1,24
	89,33	[88]	
$Y_2Cu_2O_5$	198,67	[64, 65]	193,68 ± 3,64
	186,6	[93]	
	195,78	[88]	
$YCuO_2$	89,86	[64, 65]	88,72 ± 1,14
	87,57	[88]	
Y_2BaO_4	155,11	[64, 65]	147,9 ± 7,2
	140,67	[88]	
$Y_4Ba_3O_9$	358,90	[64, 65]	357,54 ± 1,36
	356,18	[88]	
$BaCu_2O_2$	120,36	[88]	117,36 ± 3,0
	114,35*	—	

* Рассчитано нами по методам, использованным в [64, 65].

нивали данные [64, 65, 42] с результатами, полученными в [88]. Из табл. 2.11 видно, что для $YBa_2Cu_3O_7$ Δc_p при выбранных температурах невелико, как и для большинства остальных соединений. Усредненная величина максимального отклонения для всех соединений при разных температурах ($\overline{\Delta c_p}$) равна 1,8 %. Для соединений Y_2BaCuO_5, Y_2BaO_4, $BaCu_2O_2$ $|\overline{\Delta c_p}|$ составляет 3—10,3 %, причем максимальное отклонение, как правило, наблюдается при 298 K. Можно констатировать, что согласование хода зависимостей $c_p = f(T)$ по уравнениям [64, 65, 42, 83 и 88] для $YBa_2Cu_3O_7$ хорошее; для остальных соединений по уравнениям из [64, 65, 42 и 88] удовлетворительное, кроме Y_2BaCuO_5, Y_2BaO_4, $BaCu_2O_2$.

Для того, чтобы откорректировать и сгладить функцию $c_p = f(T)$, мы сочли возможным использовать следующие процедуры. Для соединений, приведенных в табл. 2.11, коэффициенты a, b и c в уравнении

$$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}, \text{ Дж/(К·моль)} \quad (2.26)$$

находили как среднеарифметические величины, причем для $YBa_2Cu_3O_7$ — с использованием уравнения из [64, 65, 46, 83 и 88], для остальных фаз — из [64, 65, 46 и 88]. С учетом полученных коэффициентов по (2.26) рассчитывали величину $c_p^0(298)$. Затем по уравнению

$$\Delta c_p^0(298) = c_p'^0(298) - \overline{c}_p^0(298) \quad (2.27)$$

находили разницу между базовым значением стандартной теплоемкости и рассчитанным по (2.26) после усреднения коэффициентов этого уравнения.

Величину $\Delta c_p^0(298)$ использовали для уточнения коэффициента a' таким образом, чтобы рассчитанное с применением новой величины (a'') по уравнению

$$c_p = a'' + b' \cdot T - c' \cdot T^{-2} \quad (2.28)$$

значение $c_p(298)$ было равно базовому значению ($\overline{c}_p^0(298)$) для рассматриваемого соединения. Например, для $Y_2Cu_2O_5$ усредненное уравнение $c_p = f(T)$ с коэффициентами a', b' и c' — это

$$c_p(T) = 205{,}2 + 41{,}85 \cdot 10^{-3}T - 18{,}155 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж/(К·моль)}. \quad (2.29)$$

При этом $c_p'^0(298) = 197{,}23$ и $\overline{c}_p^0(298) = 193{,}68$ Дж/(К·моль).

Таблица 2.11

Отклонения в величинах c_p, рассчитанных по различным уравнениям

Соединение	Δc_p, % при T, K			
	298	500	1000	1200
$YBa_2Cu_3O_7$*	–0,36 +0,08	–1,27 –0,81	+0,69 –1,77	+1,6 –2,95
$YBa_2Cu_4O_8$**	+2,26	–0,81	–0,48	–0,81
$Y_2Cu_2O_5$	+1,48	–0,95	–4,1	–5,1
Y_2BaCuO_5	+9,25	+4,54	+3,0	+3,05
BaCuO2	+2,76	+1,04	+0,36	+0,28
Y_2BaO_4	+10,26	+3,86	+5,02	+5,3
$Y_4Ba_3O_9$	+0,76	–4,44	–2,82	–1,5
$YCuO_2$	+2,62	–0,17	–1,22	–1,26
$BaCu_2O_2$	–5,0	–5,2	–5,4	–4,7
$\lvert\overline{\Delta c_p}\rvert$ $\lvert\Delta\overline{c}_p\rvert_{общ.} = 1{,}8$	1,875	1,445	1,785	2,098

* Сравнение c_p по [64, 65, 42 и 88] с данными [83], полученными в эксперименте и экстраполированными до 1000 и 1200 K.

** Для этого и всех последующих соединений сравнение данных, полученных в [64, 65, 42], с данными [88].

Таблица 2.12

Откорректированные температурные зависимости теплоемкости некоторых соединений в системе YBaCuO

Соединение	$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^2$, Дж/(К·моль)		
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$YBa_2Cu_3O_7$	315,29	54,466	42,45
$YBa_2Cu_3O_6$	276,63	52,735	15,72
$YBa_2Cu_4O_8$	356,72	45,735	42,47
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	313,55	64,590	27,85
Y_2BaCuO_5	206,10	25,200	20,925
$BaCuO_2$	91,45	24,425	7,245
$Y_2Cu_2O_5$	201,65	41,850	18,155
$YCuO_2$	92,90	16,365	8,05
Y_2BaO_4	164,65	20,535	20,32
$Y_4Ba_3O_9$	393,75	48,225	44,915
$BaCu_2O_2$	118,3	27,087	8,01

$$\Delta c_p(298) = 197{,}23 - 193{,}68 = 3{,}55 \text{ Дж/(К·моль)}. \quad (2.30)$$

Тогда откорректированное значение коэффициента a'' в уравнении (2.28)

$$a'' = 205{,}2 - 3{,}55 = 201{,}65 \text{ Дж/(К·моль)}, \quad (2.31)$$

и откорректированное уравнение

$$c_p(T) = 201{,}65 + 41{,}85 \cdot 10^{-3}T - 18{,}155 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж/(К·моль)}. \quad (2.32)$$

Подобным образом откорректированы коэффициенты уравнений $c_p = f(T)$ для всех соединений, приведенных в табл. 2.11.

Для соединений $YBa_2Cu_3O_6$ и $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$ известны значения $\bar{c}_p^0(298)$ и только один вариант зависимости $c_p = f(T)$ (см. табл. 2.9). Учитывая, что данные табл. 2.9 и 2.11 показывают в целом удовлетворительное согласование величин $c_p(T)$ этих соединений, рассчитанных по [64, 65, 42], с данными других работ, мы сочли возможным корректировать только величину коэффициента a в уравнении (2.26) по процедуре, описанной для $Y_2Cu_2O_5$.

В табл. 2.12 приведены откорректированные коэффициенты температурной зависимости теплоемкости ряда соединений. Предполагается, что эти зависимости могут применяться в интервале температур от 298 К до температур плавления (разложения).

Уравнение $c_p = f(T)$ для $YBa_2Cu_3O_7$-фазы описывает ее теплоемкость в определенной степени условно. Показано, что эта фаза метастабильна [94, 68]. При нагревании в равновесных условиях она теряет кислород; при $T > 600$—700 °С в среде кислорода и $T > 500$—650 °С в среде воздуха наблюдается переход из орторомбической в тетрагональную сингонию [95], и в пределе состав при нагревании изменяется от $YBa_2Cu_3O_7$ до $YBa_2Cu_3O_6$ [95, 96]. Это, естественно, отражается на величине теплоемкости [97]. Очевидно, нельзя исключить возможности изменения состава за счет потери кислорода при повышении температуры и для других соединений. Поэтому следует иметь в виду, что температурные зависимости теплоемкости соединений, приведенные в табл. 2.12, а также для всех других соединений YBaCuO-системы, определены как бы для термодинамических стабильных стехиометрических соединений от 298 К до температур их плавления (разложения).

Достоверность информации $c_p = f(T)$ соединений в табл. 2.12 различна. Представляется, что она оценочная для соединений

Y_2BaCuO_5, Y_2BaO_4, $BaCu_2O_2$, $Y_2Cu_2O_5$, $YBa_2Cu_3O_6$, $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$ и достаточно точная для фазы $YBa_2Cu_3O_7$.

Интересно выяснить, какой метод расчета $c_p = f(T)$ соединений в YBaCuO-системе наиболее корректный. В качестве эталона использовали $c_p = f(T)$ для $YBa_2Cu_3O_7$, приведенную в табл. 2.12. Затем с применением различных методов рассчитывали $c_p = f(T)$ для $YBa_2Cu_3O_7$, величины теплоемкостей при различных температурах и сравнивали с $c_p(T)$, рассчитанными по зависимости, принятой за эталонную, при одинаковых температурах.

Применяли несколько методов расчета $c_p = f(T)$.

а) Аддитивное сложение $c_p = f(T)$ простых оксидов, составляющих сложное соединение (правило Неймана — Коппа по [21]). В частности, для $YB_2Cu_3O_7$

$$c_p(T) = 0{,}5c_p(T)(Y_2O_3) + 1{,}5c_p(T)(BaO) + \\ + 0{,}5c_p(T)(BaO_2) + 3c_p(T)(CuO). \quad (2.33)$$

Для последующих расчетов использовали следующие температурные зависимости теплоемкости простых оксидов, по данным [4], кал/(К·моль);

$c_p(T)$ (BaO) = $12{,}74 + 1{,}04 \cdot 10^{-3}T - 1{,}984 \cdot 10^5 T^{-2}$, 298—1270 К,

$c_p(T)$ (BaO_2) = $13{,}6 + 2 \cdot 10^{-3}T$,

$c_p(T)$ (Cu_2O) = $14{,}9 + 5{,}7 \cdot 10^{-3}T$, 298—1200 К,

$c_p(T)$ (CuO) = $9{,}27 + 4{,}8 \cdot 10^{-3}T$, 298—1250 К,

$c_p(T)$ (Y_2O_3) = $29{,}21 + 1{,}72 \cdot 10^{-3}T - 4{,}6 \cdot 10^5 T^{-2}$, 298—1300 К.

После расчета по (2.33) и перевода в систему СИ получили

$$c_p(T) = 285{,}735 + 74{,}523 \cdot 10^{-3}T - \\ - 22{,}064 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж/(К·моль)}. \quad (2.34)$$

б) Использование известного значения $c_p^0(298)$ и $T_{пл}$ [21]. Величины $c_p^0(298)$ ($YBa_2Cu_3O_7$) и $T_{пл}$ приняты равными соответственно 283, 72 Дж/(К·моль) (по этой работе) и 1288 К [99]. Согласно этому методу, значащие коэффициенты в уравнении (2.26) рассчитываются по зависимостям (кал—К—моль):

$$a = [T_{пл} \cdot 10^{-3}\{c_p^0(298) + 1{,}125n\} - 0{,}298 \cdot 10^5 n\, T_{пл}^{-2} - \\ - 2{,}16n]/(T_{пл} \cdot 10^{-3} - 0{,}298), \text{ кал/(К·моль)}, \quad (2.35)$$

$$b = [6{,}125n + \cdot 10^5 n\, T_{пл}^{-2} -$$
$$- c_p(298)]/(T_{пл} \cdot 10^{-3} - 0{,}298),\ кал/(К^2{\cdot}моль), \quad (2.36)$$

$$c = -n,\ кал{\cdot}К/моль, \quad (2.37)$$

где n — число атомов в молекуле соединения. В итоге получили

$$c_p(T) = 329{,}09 + 53{,}082 \cdot 10^{-3}T -$$
$$- 54{,}366 \cdot 10^5 T^{-2},\ Дж/(К{\cdot}моль). \quad (2.38)$$

в) Использование известного значения $c_p(T)$ и характеристической температуры τ, которая определяется из таблиц в [52] по величине $c_p(T)$, кал/(К·г-атом). Коэффициенты в уравнении (2.26) рассчитываются по зависимостям:

$$a = 5{,}5\ кал/(К{\cdot}г\text{-}атом), \quad (2.39)$$

$$b = 0{,}125/\tau,\ кал/(К^2{\cdot}г\text{-}атом), \quad (2.40)$$

$$c = \left[5{,}5 + \frac{37{,}25}{\tau} - c_p(T)\right] \cdot 298^2,\ кал{\cdot}К/г\text{-}атом. \quad (2.41)$$

Известное исходное значение $c_p(T)$ входит в [41] в размерности кал/(К·г-атом). Приняв $c_p^0(298) = 5{,}2187$ кал/(К·г-атом) по данным этой работы и определив по таблице [52] $\tau = 140{,}4$, в итоге получили

$$c_p(T) = 299{,}0 + 48{,}402 \cdot 10^{-3}T -$$
$$- 26{,}39 \cdot 10^5 T^{-2},\ Дж/(К{\cdot}моль). \quad (2.42)$$

г) Использование известного значения $c_p^0(298)$, $T_{пл}$ и Θ_D (температуры Дебая) [51]. Значения стандартной теплоемкости и температуры плавления $YBa_2Cu_3O_7$ приняты соответственно 283,72 Дж/(К·моль) и 1288 К [99]. Температуру Дебая приняли равной 372, 17 К как среднеарифметическую величину из 23 значений по обзору [98]. Коэффициенты в уравнении (2.26), согласно [51], рассчитываются по зависимостям (кал—К—моль):

$$a = n[5{,}96 - 0{,}3\, c_p^0(298) \cdot \Theta_D]/(n \cdot T_{пл}),\ кал/(К{\cdot}моль), \quad (2.43)$$

$$b = 0{,}34 \cdot c_p^0(298)/T_{пл},\ кал/(К^2{\cdot}моль), \quad (2.44)$$

$$c = 0{,}9[a + b\ 298 - c_p^0(298)n]10^5,\ кал{\cdot}К/моль, \quad (2.45)$$

где n = число атомов в молекуле; в уравнениях (2.43)—(2.45) $c_p^0(298)$ входит в размерности кал/(К·г-атом).

В итоге получили

$$c_p(T) = 322{,}15 + 5{,}763 \cdot 10^{-3}T -$$
$$- 36{,}71 \cdot 10^5 T^{-2},\ Дж/(К{\cdot}моль). \quad (2.46)$$

д) Использование известных значений $c_p^0(298)$, $T_{пл}$ и экспериментальной зависимости $c_p = f(T)$ в интервале 0—298 К, по которой находится $(\partial c_p/\partial T)^0_{298}$ при $T = 298$ К [46]. При расчете использовали величины $c_p^0(298)$ и $T_{пл}$ те же, что и ранее. Из данных [45] величина $(\partial c_p/\partial T)^0_{298} = 82{,}0 \cdot 10^{-3}$ кал/(К²·моль).

Коэффициенты в уравнении (2.26) рассчитывали по зависимостям (кал—К—моль):

$$b = 1/4[c_p^0(298)/T_{пл}](T_{пл}/298^{1/4}),\ кал/(К^2{\cdot}моль); \quad (2.47)$$

$$c = 0{,}132 \cdot 10^8[(\partial c_p/\partial T)^0_{298} - b],\ кал{\cdot}К/моль; \quad (2.48)$$

$$a = c_p^0(298) - b \cdot 298 + c \cdot 298^{-2},\ кал/(К{\cdot}моль). \quad (2.49)$$

В итоге получили уравнение

$$c_p(T) = 299{,}23 + 79{,}404 \cdot 10^{-3}T -$$
$$- 34{,}86 \cdot 10^5 T^{-2},\ Дж/(К{\cdot}моль). \quad (2.50)$$

Отклонения величин $c_p(T)$, рассчитанных по соответствующим уравнениям при 298, 500, 100 и 1200 К, от величин $c_p(T)$, принятых за достоверные, приведены в табл. 2.13. Удовлетворительное согласование с эталонными $c_p(T)$ наблюдается при использовании уравнений методов расчета а), б) и д).

Использование уравнений, коэффициенты которых получены как среднеарифметические величины по методам а) и б), а) и д), существенно увеличивает согласование с эталонными значениями $c_p(T)$ (см. табл. 2.13).

Для соединений, в которых неизвестны какие-либо значения $c_p(T)$, $T_{пл}$, экспериментальная зависимость $c_p = f(T)$ при 0—298 К, наиболее простым и достаточно точным методом расчета $c_p = f(T)$ является, по-видимому, использование правила Нейманна—Коппа.

Вторично откорректированные температурные зависимости теплоемкостей фаз в YBaCuO-системе приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.13

Отклонения $c_p(T)$, рассчитанных по различным уравнениям, от величин $c_p(T)$, принятых за достоверные для $YBa_2Cu_3O_7$

Уравнение для расчета c_p	Δc_p, % при T, K:				Среднее абсолютное отклонение $\lvert c_p \rvert$, %
	298	500	1000	1200	
(2.33)	–0,22	–3,5	–2,04	1,08	1,70
(2.38)	0	+2,56	+3,07	+3,0	2,16
(2.42)	0	–3,96	–5,67	–5,94	3,90
(2.46)	–0,42	–4,67	–11,3	–13,55	7,50
(2.50)	0	+0,16	+2,64	+3,8	1,65
С использованием среднеарифметических коэффициентов уравнений					
(2.33) + (2.38)/2	–0,11	–0,47	+0,52	+0,96	0,52
(2.33) + (2.50)/2	–0,11	–1,67	+0,3	+1,36	0,86

Таблица 2.14

Температурные зависимости теплоемкости основных соединений YBaCuO-системы при 298—$T_{пл(разл)}$

Соединение	$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$, Дж/(К·моль)		
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$YBa_2Cu_3O_7$	315,29	54,466	42,45
$YBa_2Cu_3O_6$	307,48	76,280	26,213
$YBa_2Cu_4O_8$	356,72	45,735	42,47
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	305,12	84,560	22,064
$YBa_2Cu_5O_9$	363,27	114,67	22,064
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	312,96	41,067	42,81
Y_2BaCuO_5	206,10	35,20	20,295
$Y_2Cu_2O_5$	201,65	41,85	18,155
$YCuO_2$	92,9	16,365	8,05
Y_2BaO_4	164,65	20,535	20,32
$Y_2Ba_2O_5$	227,88	22,048	36,734
$Y_4Ba_3O_9$	393,75	48,225	44,915
$BaCuO_2$	91,45	24,425	7,245
$BaCu_2O_2$	118,3	27,087	8,01
Ba_2CuO_3	145,32	28,772	16,594
Ba_3CuO_4	198,6	33,12	24,90

2.2.4. ОЦЕНКА ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ (РАЗЛОЖЕНИЯ) [74]

Экспериментальная информация о теплотах плавления (разложения) соединений YBaCuO-системы нами в литературе не обнаружена. Результаты оценочных расчетов приведены в [65].

2.2.4.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ΔS И ΔH ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Рассмотрим 1 г-моль гипотетического оксида $A_aB_вC_cO_y$, у которого неизвестны тип фазового превращения и его температура. Примем следующие схемы.

Разложение в кристаллическом состоянии (РКС). Описывается реакцией

$$A_aB_bC_cO_y(cr) \rightarrow A_aO_n(cr) + B_bC_cO_{y-n}(cr)^*. \quad (2.51)$$

Инконгруэнтное плавление (ИП). Реакция с образованием одного кристаллического соединения, расплава и возможным выделением кислорода:

$$A_aB_bC_cO_y(cr) \rightarrow A_aC_cO_m(cr) + B_bO_{y-m-q}(l) + qO_2; \quad (2.52)$$

реакция с появлением двух жидких несмешивающихся фаз и возможным выделением кислорода:

$$A_aB_bC_cO_y(cr) \rightarrow A_aO_n(l) + B_bC_cO_{y-n-q}(l) + qO_2. \quad (2.53)$$

Конгруэнтное плавление (КП). Реакция

$$A_aB_bC_cO_y(cr) \rightarrow A_aB_bC_cO_y(l) \equiv A_aO_n(l) + B_bO_p(l) + C_cO_{y-n-p}(l), \quad (2.54)$$

проходящая без образования жидких несмешивающихся фаз и выделения кислорода.

По-видимому, можно утверждать, что в общем случае изменения энтропии и энергетические затраты в расчете на 1 г-атом гипотетического сложного оксида будут самыми высокими при КП и самыми низкими при РКС, т. е.

* Реакции (2.51)—(2.54) представлены в произвольной форме.

$$\Delta S_{КП} > \Delta S_{ИП} > \Delta S_{РКС}, \quad (2.55)$$

или

$$\Delta S_{КП} \cdot T_{КП} > \Delta S_{ИП} \cdot T_{ИП} > \Delta S_{РКС} \cdot T_{РКС}. \quad (2.56)$$

Кроме того, возможная последовательность фазовых превращений подчиняется соотношению

$$T_{КП} > T_{ИП} > T_{РКС}, \quad (2.57)$$

если неизвестны тип и температура фазового превращения гипотетического соединения. Это следует из анализа диаграмм состояния и справочной литературы [4, 78, 99—101].

(i) Оценка $\Delta H_{ф.п}$ при допущении $\Delta S_{ф.п} \approx \text{const}$.

Если считать соизмеримыми изменения энтропии при различных фазовых превращениях, т. е.

$$\Delta S_{КП} \approx \Delta S_{ИП} \approx \Delta S_{РКС}, \quad (2.58)$$

и учитывать только температуру превращения конкретного соединения, то грубую оценку теплот фазовых превращений можно выполнить по уравнениям

$$\Delta H_{КП} \approx \Delta S_{КП} \cdot T_{КП}; \quad (2.59)$$

$$\Delta H_{ИП} \approx \Delta S_{КП} \cdot T_{ИП}; \quad (2.60)$$

$$\Delta H_{РКС} \approx \Delta S_{КП} \cdot T_{РКС}. \quad (2.61)$$

Величина $\Delta S_{КП}$ сложного оксида оценивается по предложенной в [77] эмпирической зависимости

$$\Delta S_{КП} \approx \Sigma n_i(ox) \cdot \Delta S_{КП}(ox), \quad (2.62)$$

где $n_i(ox)$ — число молей простого i-го оксида в сложном, $\Delta S_{КП}(ox)$ — изменение энтропии при плавлении i-го простого оксида.

Для простых оксидов необходимые сведения известны [4]. Для сложных оксидов YBaCuO- системы данные заимствованы из [70]. Результаты расчетов по (2.59)—(2.62) приведены в табл. 2.15 (расчет по (i)-варианту).

(ii) Термодинамический метод.

В нем учитывается, что $\Delta S_{КП} \neq \Delta S_{ИП} \neq \Delta S_{РКС}$.

Таблица 2.15

Характеристика фазовых превращений основных соединений YBaCuO-системы

Соединение	Тип превращения и T, К [70]	Расчет по (i)-варианту		Расчет по (ii)-варианту		Характеристики плавления [65]		
		$\Delta S_{ф.п}$, Дж/(К · моль)	$\Delta H_{ф.п}$, кДж/моль	$\Delta S_{ф.п}$, Дж/(К · моль)	$\Delta H_{ф.п}$, кДж/моль	$T_{пл}$, К	$\Delta S_{ф.п}$, Дж/(К · моль)	$\Delta H_{ф.п}$, кДж/моль
$YCuO_2$	КП 1843	38,8	71,5	35,0	64,5	1560	31,5	54,8
$Y_4Ba_3O_9$	КП 2433	149,2	363,0	101,0	245,7	1555	140,5	218,5
$YBa_2Cu_3O_6$	ИП 1373	170,0	233,3	0—1	0—1,37	1446	105,4	152,4
$YBa_2Cu_3O_7$	ИП 1288	95,5	123,0	86,1	110,9	1503	141,2	171,6
Y_2BaCuO_5	ИП 1543	68,8	106,1	20,2	31,2	1545	79,0	122,1
$Y_2Cu_2O_5$	ИП 1428	49,8	71,1	0—1	0—1,43	1500	79,0	118,6
$BaCu_2O_2$	ИП 1498	68,9	103,3	28,2	42,8	—	—	—
$BaCuO_2$	ИП 1318	33,6	44,4	21,5	28,3	1280	35,1	44,9
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	РКС 1190	99,2	118,0	19,6	23,4	1645	123,0	202,2
$YBa_2Cu_4O_8$	РКС 1110	102,9	114,2	8,3	9,2	1715	131,7	225,9
$YBa_2Cu_5O_9$	РКС 1023	110,2	112,7	8,6	8,9	—	—	—
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	РКС 1170	144,8	169,5	133,7	156,5	1276	145	185
Y_2BaO_4	РКС 1673	61,5	102,8	5,8	9,8	1610	61,5	99,0
$Y_2Ba_2O_5$	РКС 1313	87,8	115,2	7,8	10,2	1525	79,0	120,5
$Y_2Ba_4O_7$	РКС 1413	140,4	198,4	19,9	28,1	1400	114,2	159,8
Ba_2CuO_3	РКС 1123	60,0	67,3	3,9	4,3	1360	52,7	71,1
$Ba_3Cu_5O_8$	РКС 1073	115,6	124,0	2,9	3,1	1011	140,5	142,1

Разложение в кристаллическом состоянии. Рассчитывается изменение энтропии реакции (2.51) при $T_{РКС}$:

$$\Delta_r S = S(T)[A_aO_n(cr)] + S(T)[B_вC_cO_{y-n}(cr)] - S(T)[A_aB_вC_cO_y(cr)], \qquad (2.63)$$

где $S(T)$ температурная функция полной энтропии i-го соединения; $\Delta_r S$ этой реакции принимается за $\Delta S_{РКС}$.

Инконгруэнтное плавление. Рассчитываются изменения энтропии реакций (2.52) или (2.53) при $T_{ИП}$, и величины $\Delta_r S$ принимаются за $\Delta S_{ИП}$. Например, для реакции (2.52)

$$\Delta_r S = S(T)[A_aC_cO_m(cr)] + S(T)[B_вO_{y-m-q}(l)] + qS(T)[O_2] - S(T)[A_aB_вC_cO_y(cr)]. \qquad (2.64)$$

Температурная зависимость полной энтропии i-го вещества в жидком состоянии принята равной

$$S(T)(l) \simeq S(T)(cr) + \Delta S_{КП}, \qquad (2.65)$$

где $S(T)(cr)$ рассчитывается при $T = T_{ИП}$, а $\Delta S_{КП}$ является изменением энтропии при конгруэнтном плавлении i-го вещества — продукта превращения.

Конгруэнтное плавление. Рассчитывается изменение энтропии реакции (2.54). Для фаз в жидком состоянии температурная функция полной энтропии находится по (2.65).

Для определения уравнений $S(T)_i$ взяты величины S^0_{298} соединений YBaCuO-системы по данным [71], других соединений, меди и кислорода — по данным [4], температурные зависимости теплоемкости соединений YBaCuO-системы — по [72], остальных соединений, меди и кислорода — по [4]. Изменения энтропии при плавлении простых оксидов CuO, Cu_2O, BaO, BaO_2 и Y_2O_3 приняты равными соответственно 7,33; 42,54; 26,32; 33,0 и 35,13 Дж/(К · моль) [4].

Зависимости приращения энтропии от 298 К до $T_{ф.п}$ и от 0 К до $T_{ф.п}$ сведены в табл. 2.16.

Реакции для расчета изменения энтропии фазовых превращений сконструированы на базе информации, приведенной в [78, 101].

Разложение в кристаллическом состоянии.

$$Y_2BaO_4(cr) = 1/3Y_2O_3(cr) + 1/3Y_4Ba_3O_9(cr); \qquad (2.66)$$

Таблица 2.16.

Коэффициенты в уравнениях $S_i(T) = A' \cdot 10^{-3}\, T + A'' \cdot \ln T + A''' \cdot 10^5\, T^{-2} - B(B')$, Дж/(К · моль), энтропии от 298 до T (B) и полной энтропии (B') веществ и соединений системы YBaCuO

Вещество	Коэффициент				
	A'	A''	A'''	B	B'
O_2	4,2	30,0	0,84	173,1	–31,8
Cu(*cr*)	6,28	22,65	0	130,9	97,5
BaO(*cr*)	4,35	53,28	4,15	309,5	239,2
BaO_2(*cr*)	8,36	56,88	0	326,5	231,9
Cu_2O(*cr*)	23,84	62,30	0	362,0	269,0
CuO(*cr*)	20,10	38,80	0	226,9	184,2
Y_2O_3(*cr*)	7,20	122,15	9,62	708,8	609,7
$YBa_2Cu_3O_7$	54,50	315,3	21,20	1836,3	1513,2
$YBa_2Cu_3O_6$	76,3	307,50	13,11	1789,2	1469,3
$YBa_2Cu_4O_8$	45,74	356,70	21,24	2069,7	1702,5
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	84,56	305,10	11,03	1775,9	1393,1
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	41,10	313,0	21,40	1819,2	1365,0
$YBa_2Cu_5O_9$	144,7	363,30	11,03	2116,1	1704,7
Y_2BaCuO_5	35,20	206,1	10,46	1196,5	973,5
$Y_2Cu_2O_5$	41,8	201,7	9,1	1166,1	965,3
$YCuO_2$	16,4	92,90	4,0	538,7	439,9
Y_2BaO_4	20,50	164,5	10,2	955,5	776,7
$Y_2Ba_2O_5$	22,05	227,9	18,4	1325,5	1080,3
$Y_4Ba_3O_9$	48,20	393,8	22,50	2282,9	1858,9
$Y_2Ba_4O_7$	24,60	335,3	26,20	1946,9	1569,0
$BaCuO_2$	24,40	91,5	3,60	532,4	422,0
$BaCu_2O_2$	27,10	118,3	4,0	686,6	535,1
Ba_2CuO_3	28,80	145,3	8,3	845,8	668,9
$Ba_3Cu_5O_8$	113,40	354,2	12,5	2065,6	1645,4

$$Y_2Ba_2O_5(cr) = 2/3Y_2BaO_4(cr) + 1/3Y_2Ba_4O_7(cr); \qquad (2.67)$$

$$Y_2Ba_4O_7(cr) = 5/2BaO(cr) + 1/2Y_4Ba_3O_9(cr); \qquad (2.68)$$

$$Ba_2CuO_3(cr) = BaCuO_2(cr) + BaO(cr); \qquad (2.69)$$

$$Ba_3Cu_5O_8(cr) = 3BaCuO_2(cr) + 2CuO(cr); \qquad (2.70)$$

$$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}(cr) = YBa_2Cu_3O_7(cr) + 1/2Cu_2O(cr); \qquad (2.71)$$

$$YBa_2Cu_4O_8(cr) = YBa_2Cu_3O_7(cr) + CuO(cr); \qquad (2.72)$$

$$YBa_2Cu_5O_9(cr) = YBa_2Cu_3O_7(cr) + 2CuO(cr); \qquad (2.73)$$

$$YBa_4Cu_3O_{8,5}(cr) = 1/2Y_2Ba_4O_7(cr) + BaCuO_2(cr) + CuO(cr). \qquad (2.74)$$

Отметим следующие обстоятельства. Для реакций (2.66)—(2.73) имеются экспериментальные обоснования [8, 99—101], для реакции (2.74) их нет. В связи с этим проанализировано несколько возможных вариантов разложения $YBa_4Cu_3O_{8,5}$ и выбрана реакция (2.74), для которой $\Delta_r S$ имеет самое низкое значение. При выборе вариантов реакции учитывали следующие условия: а) температуры фазовых превращений продуктов разложения должны быть выше, чем температура разложения $YBa_4Cu_3O_{8,5}$; б) реакция должна проходить без выделения кислорода, так как при 1170 К (расчетная температура РКС для $YBa_4Cu_3O_{8,5}$ по [70]) превращение $Cu(II)O \rightarrow Cu(I)_2O$ с выделением кислорода не происходит [99].

Нужно также отметить, что полной уверенности в реальном существовании этой фазы нет, так как, по данным [68], она термодинамически нестабильна.

Инконгруэнтное плавление. Для реакций, сконструированных для этого типа превращений, следует сделать предварительные пояснения. Согласно фазовой диаграмме, приведенной в [99], CuO (*cr*) плавится при 1348 К, при 1348—1373 К существует расплав состава CuO; при 1373—1673 К — расплав состава Cu_2O и выделяется кислород по реакции

$$CuO(l) \rightarrow 1/2\ Cu_2O(l) + 1/4O_2. \qquad (2.75)$$

Кристаллический оксид Cu_2O плавится с диспропорционированием и разложением при 1473 К по вероятной реакции

$$Cu_2O(cr) \rightarrow Cu(cr) + CuO(l). \qquad (2.76)$$

Поскольку $T_{ИП}$ медьсодержащих соединений YBaCuO-системы могут находиться в температурных интервалах существования меди с валентностью (I) или (II), то возникает необходимость учитывать $\Delta_r S$ реакций (2.75) или (2.76) при расчете $\Delta_r S$ реакций (2.75) или (2.76) при расчете $\Delta_r S_{ИП}$ сложных оксидов.

Следует также учитывать, что расхождение экспериментальных данных по температурам фазовых превращений соединений довольно значительно. Например, для $Y_2Cu_2O_5$ $T_{ИП}$, по данным разных исследователей, — 1120—1180 °С, для $YBa_2Cu_3O_7$ –925—1300 °С [99] и т. д.

Нельзя считать совершенно точными и температуры превращений (2.75) и (2.76), а также температурные интервалы существования тех или других фаз. Поэтому мы были вынуждены, принимая за основу типы превращений, подтвержденные экспериментом и приведенные в [70], для ряда соединений рассчитывать несколько вариантов реакций с учетом, в частности, оксидов (I) и (II) меди. За достоверное принимали самое низкое значение $\Delta_r S$ ряда рассмотренных реакций.

Отметим также, что экспериментальное определение $T_{ф.п}$ выполнено, как правило, в среде воздуха при общем атмосферном давлении [70]. Поэтому следует принимать рассчитанные характеристики ИП присущими этим же условиям.

С учетом этих обстоятельств сконструированы реакции инконгруэнтного плавления.

$$BaCuO_2(cr) + 1/2O_2 \rightarrow \{1/2BaO_2(l) + 1/2BaO(l)\} + CuO(l), \qquad (2.77)$$

где предполагается, что две фазы (раствор BaO_2 + BaO)(*l*) и CuO(*l*) не смешиваются.

$$BaCu_2O_2(cr) \rightarrow Cu(l) + BaCuO_2(l), \qquad (2.78)$$

где расплавы меди и $BaCuO_2$ не смешиваются.

$$Y_2Cu_2O_5(cr) \rightarrow Y_2O_3(cr) + Cu_2O(l) + 1/2O_2; \qquad (2.79)$$

$$Y_2BaCuO_5(cr) \rightarrow Y_2O_3(cr) + BaCuO_2(l); \qquad (2.80)$$

$$YBa_2Cu_3O_7(cr) \rightarrow 1/2Y_2O_3(cr) + \{2BaCuO_2(l) + CuO(l)\} + 1/4O_2; \qquad (2.81)$$

$$YBa_2Cu_3O_6(cr) \rightarrow 1/2Y_2O_3(cr) + \{2BaCuO_2(l) + 1/2Cu_2O(l)\}. \qquad (2.82)$$

Для реакций (2.78), (2.80)—(2.82) за $\Delta S_{КП}(BaCuO_2)$ принимали $\Delta_r S$ реакции (2.77).

Конгруэнтное плавление.

$$YCuO_2(cr) \rightarrow 1/2Y_2O_3(l) + 1/2Cu_2O(l); \qquad (2.83)$$

$$Y_4Ba_3O_9(cr) \rightarrow 2Y_2O_3(l) + 3BaO(l). \qquad (2.84)$$

После определения $\Delta S_{ф.п}$, принимая $T_{ф.п}$ по данным [70], рассчитывали теплоты превращений по известной формуле

$$\Delta H_{ф.п} = \Delta S_{ф.п} \cdot T_{ф.п}.$$

Существуют эмпирические методы оценки энтропий и теплот конгруэнтного плавления. В [3, 42] показано, что $\Delta S^{ат}_{КП}$ в расчете на 1 г-атом для групп родственных веществ имеет близкие значения. В [42] для соединений YBaCuO-системы предложено значение $\Delta S^{ат}_{КП}$ = 8,782 Дж/(K · г-атом), расчет $\Delta H_{КП}$ предлагается проводить по уравнению

$$\Delta H_{КП} = \Delta S^{ат}_{КП} \cdot T_{КП} \cdot n, \qquad (2.85)$$

где n — число атомов в молекуле соединения.

В [65] при допущении, что все приведенные в табл. 2.15 соединения плавятся конгруэнтно, по (2.85) рассчитаны $\Delta H_{ф.\,п}$. Однако, как выяснено при последующем анализе [70], только $YCuO_2$ и $Y_4Ba_3O_9$ плавятся без разложения и только для них результаты расчетов представляют интерес.

Из трех методов определения изменения энтропий и, следовательно, теплот фазовых превращений самым корректным является термодинамический (вариант (ii)). Кроме того, при его реализации для большинства соединений использованы температуры и варианты фазовых превращений, найденные в экспериментах [70], в отличие от расчетных температур и конгруэнтного варианта превращений [65].

Величины $S^0_{298}(i)$ и функции $C_p(i) = f(T)$, взятые из [71, 72], уточнены и откорректированы на основании анализа данных ряда исследователей. Значит, функции полной энтропии соединений (см. табл. 2.16) можно полагать достаточно надежными.

Достоверность определения $\Delta S_{ф.\,п}$ и $\Delta H_{ф.\,п}$ будет определяться в первую очередь достоверностью определения температур и типов фазовых превращений, а также правильностью реакций и допущений, принятых в расчетах.

Учитывая сказанное, сделаем подробный анализ результатов определения $\Delta S_{ф.\,п}(\Delta H_{ф.\,п})$ только для (ii)-варианта, пока не принимая во внимание фазу $YBa_4Cu_3O_{8,5}$. В группе веществ с конгруэнтным типом плавления в расчете на 1 г-атом $\Delta S^{ат}_{КП}$ в среднем составляет 7,525 Дж/(K · г-атом), для инконгруэнтно плавящихся соединений — 3,34 Дж/(K · г-атом) и для соединений, разлагающихся в кристаллическом состоянии, — 0,815 Дж/(K · г-атом) (табл. 2.17). Таким образом, в ряду превращений КП: ИП: РКС наблюдается снижение $\Delta S^{ат}_{ф.\,п}$, определяемое приблизительным соотношением 9,2 : 4, 1 : 1.

Таблица 2.17.

Характеристики фазовых превращений для соединений YBaCuO-системы в расчете на 1 г-атом (вариант ii)

Соединение	Тип превращения [70]	T, K [70]	ΔS, Дж/г-атом	ΔH, кДж/г-атом
$YcuO_2$	КП	1843	8,75	16,12
$Y_4Ba_3O_9$	КП	2433	6,30	15,35
Среднее		2138	7,53	15,74
$YBa_2Cu_3O_6$	ИП	1373	0,08	0,11
$YBa_2Cu_3O_7$	ИП	1288	6,62	8,53
Y_2BaCuO_5	ИП	1543	2,20	3,47
$Y_2Cu_2O_5$	ИП	1428	0,11	0,16
$BaCu_2O_2$	ИП	1498	5,64	8,56
$BaCuO_2$	ИП	1318	5,38	7,08
Среднее		1408	3,34	4,65
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	РКС	1190	1,4	1,67
$YBa_2Cu_4O_8$	РКС	1110	0,55	0,61
$YBa_2Cu_5O_9$	РКС	1023	0,51	0,52
Y_2BaO_4	РКС	1673	0,83	1,40
$Y_2Ba_2O_5$	РКС	1313	0,87	1,13
$Y_2Ba_4O_7$	РКС	1413	1,53	2,16
Ba_2CuO_3	РКС	1123	0,65	0,72
$Ba_3Cu_5O_8$	РКС	1074	0,20	0,20
Среднее		1240	0,82	1,05
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	РКС	1170	8,1	9,48

Подобный анализ $\Delta H_{ф.\,п}$ и $T_{ф.\,п}$ для той же последовательности типов превращений приводит соответственно к соотношениям 15 : 8, 15 : 1 и 1,72 : 1, 14 : 1 (см. табл. 2.17). Это в целом согласуется с ранее высказанными соображениями, но имеются исключения. Из инконгруэнтно плавящихся соединений ими являются фазы $YBa_2Cu_3O_6$ и $Y_2Cu_2O_5$, у которых $\Delta S_{ИП} \approx 0$, т. е. ниже, чем у соединений, разлагающихся в кристаллическом состоянии. Это свидетельствует о низкой прочности связей между Y_2O_3 и остаточной оксидной частью в этих фазах.

В $YBa_4Cu_3O_{8,5}$ параметры $\Delta S_{РКС}$ и $\Delta H_{РКС}$ значительно отличаются от подобных характеристик для других РКС-фаз. Напом-

ним, что в [70] тип фазового превращения принят по аналогии с типами превращений других фаз; температура фазового превращения рассчитана, стабильность фазы не подтверждается [62]. Целесообразно выполнение дополнительных, желательно экспериментальных, исследований.

Особый интерес представляют характеристики фазовых превращений сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$, $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$ и вероятного сверхпроводника $YBa_2Cu_5O_9$.

Можно считать установленным, что орторомбическая фаза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в пределе $YBa_2Cu_3O_7$ является метастабильной [68, 96, 102]. Однако время разложения, по-видимому, длительное, что позволяет экспериментально определить, в частности, температуру ее инконгруэнтного плавления. Наши результаты можно расценивать как дополнительное подтверждение прочности или устойчивости этой фазы при высоких температурах, так как $\Delta S_{ИП}$ = 6,62 Дж/(К · г-атом) выше, чем для остальных ИП соединений и сверхпроводящих фаз. При равновесном нагревании в связи с потерей кислорода и превращением "орто-тетра" (см. обзор в [96]) мы определяли бы характеристики фазового перехода тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ состава, близкого к $YBa_2Cu_3O_6$. Поэтому для $YBa_2Cu_3O_7$ и других сверхпроводников данного гомологического ряда, которые метастабильны (в частности, вероятно, $YBa_2Cu_4O_8$ [68]), нами определены неравновесные характеристики фазовых превращений. Эти сведения, однако, могут быть полезны в практических целях.

Следует отметить, что из фаз, разлагающихся в кристаллическом состоянии ($YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$ и др.), наиболее прочная $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$. Это согласуется с предварительной оценкой ее термодинамической стабильности [68].

Несколько слов о характеристиках фазовых превращений, полученных по варианту (i) и в [65], и возможности применения этих методов. Из табл. 2.15 видно, что для КП соединений $YCuO_2$ и $Y_4Ba_3O_9$ расчеты по (i)-, (ii)-вариантам и по методу, использованному в [65], приводят к определенному согласованию. Для остальных типов превращений согласование можно считать только случайным. Поскольку для новых соединений какие-либо характеристики фазовых превращений неизвестны, целесообразно для предварительной оценки использовать расчетные методы, в том числе по варианту (i) или варианту в [65]. Эти методы ориентированы на самые максимальные изменения энтропии фазовых превращений при разных и неизвестных типах самих превращений. Появление дополнительной информации позволит уточнить сведения, в основном для ИП и РКС соединений.

2.2.5. ОЦЕНКА СРЕДНЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ — ПРОДУКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ ИЛИ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ [73]

Теплоемкость жидких конденсированных фаз обычно считают постоянной величиной, приблизительно равной теплоемкости кристалла при температуре его плавления. Этот простой подход широко используется для оценки теплоемкости расплавов, в том числе на основе оксидов [3, 21, 25]. Будем далее называть его методом I. Метод обычно используется как для конгруэнтно, так и для инконгруэнтно плавящихся соединений.

В [54] строго показано, что при определении теплоемкости жидкой фазы необходимо учитывать вклад, связанный с изменением энтропии кристалла при его плавлении (фазовом превращении), и предложена зависимость

$$C_p^{ат}(l) = C_p^{ат}(cr)_{T_{ф.п}} + 1/4\Delta S^{ат}_{ф.п}, \text{ Дж/(К · г-атом)}, \quad (2.86)$$

где $C_p^{ат}(l)$ — теплоемкость жидкой фазы, $C_p^{ат}(cr)_{T_{ф.п}}$ — теплоемкость кристалла при температуре фазового превращения в расчете на 1 г-атом исходного соединения; $\Delta S^{ат}_{ф.п}$ — изменение энтропии при фазовом превращении также в расчете на 1 г-атом (метод II).

При ревизии термодинамических и термохимических характеристик соединений YBaCuO-системы [65] мы встретились с необходимостью более строгой оценки теплоемкостей продуктов фазовых превращений соединений — разложения в кристаллическом состоянии (РКС), инконгруэнтного и конгруэнтного плавления (ИП и КП соответственно) и предложили метод определения средней теплоемкости продуктов превращений, основанный на использовании уравнения (2.86) и учете состава и свойств продуктов (метод III).

С применением трех методов рассчитаны средние теплоемкости продуктов РКС (Y_2BaO_4, $Y_2Ba_2O_5$, $Y_2Ba_4O_7$, Ba_2CuO_3, $Ba_3Cu_5O_8$, $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$, $YBa_2Cu_4O_8$, $YBa_2Cu_5O_9$), ИП ($Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$, $BaCu_2O_2$, Y_2BaCuO_5, $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$), КП ($YCuO_2$ и $Y_4Ba_3O_9$).

Первый метод не нуждается в особых пояснениях. По известной температурной зависимости теплоемкости соединений [72] при температуре фазового превращения [70] рассчитывается теплоемкость, и ее значение предполагается приблизительно равным значению теплоемкости продуктов превращения.

Во втором методе, кроме $c_p = f(T)$ и $T_{ф. п}$, необходимо знать $\Delta S_{ф. п}$. Эти величины взяты из [74].

Остановимся более подробно на третьем методе, учитывающем состав и агрегатное состояние продуктов превращений.

Разложение в кристаллическом состоянии. Представим, что гипотетический оксид состава $A_aB_bC_cO_y$ при $T_{РКС}$ разлагается по схеме*

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = A_aB_bO_m(cr) + C_cO_{y-m}(cr). \quad (2.87)$$

Тогда средняя теплоемкость продуктов разложения определяется по уравнению, Дж/(К г-атом):

$$\bar{c}_p^{ат} = c_p^{ат}(A_aB_bO_m) \cdot N(A_aB_bO_m) + c_p^{ат}(C_cO_{y-m}) \cdot N(C_cO_{y-m}) + 1/4\Delta S_{РКС}^{ат}, \quad (2.88)$$

где $c_p^{ат}(i)$ — теплоемкость i-го оксида при $T_{РКС}$; $N(i)$ — его мольная доля в смеси оксидных продуктов превращения; $\Delta S_{РКС}^{ат}$ — изменение энтропии при разложении исходного соединения при $T = T_{РКС}$.

После определения $\bar{c}_p^{ат}$ мольная теплоемкость ($\bar{c}_p$) рассчитывается по уравнению

$$\bar{c}_p = \bar{c}_p^{ат} \cdot n, \quad (2.89)$$

где n — число атомов в молекуле исходного соединения.

Инконгруэнтное плавление. Можно представить два принципиальных варианта этого фазового превращения:

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = B_bO_m(cr) + A_aC_cO_{y-m-q}(l) + qO_2, \quad (2.90)$$

т. е. образуется кристаллическая фаза, жидкая фаза и возможно выделение кислорода;

* Эта и последующие реакции выбраны произвольно.

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = A_aO_m(l) + B_bC_cO_{y-m-q}(l) + qO_2, \quad (2.91)$$

т. е. образуются две жидкие несмешивающиеся фазы и возможно выделение кислорода.

При таких вариантах ИП предлагается пользоваться соответственно следующими уравнениями, Дж/(К · г-атом):

$$\bar{c}_p^{ат} = c_p^{ат}[B_bO_m(cr)]N[B_bO_m(cr)] + c_p^{ат}[A_aC_cO_{y-m-q}(l)]N[A_aC_cO_{y-m-q}(l)] \quad (2.92)$$

или

$$\bar{c}_p^{ат} = c_p^{ат}[A_aO_m(l)]N[A_aO_m(l)] + c_p^{ат}[B_bC_cO_{y-m-q}(l)]N[B_bC_cO_{y-m-q}(l)]. \quad (2.93)$$

Мольная теплоемкость определяется по (2.89).

Основные обозначения уравнений (2.90)—(2.93) и их сущность пояснены ранее.

Нужно отметить, что расчет $c_p^{ат}[i(l)]$ проводится по уравнению (2.86) для i-й конкретной кристаллической фазы с учетом изменения энтропии при плавлении i-й фазы. Например, Дж/(К · г-атом),

$$c_p^{ат}[A_aO_m(l)] = c_{pTкп}^{ат}[A_aO_m(cr)] + 1/4\Delta S_{кп}^{ат}[A_aO_m(cr)]. \quad (2.94)$$

Конгруэнтное плавление. Представим это фазовое превращение следующей реакцией:

$$A_aB_bC_cO_y(cr) = A_aB_bC_cO_y(l) \approx A_aO_m(l) + B_bO_n(l) + C_cO_{y-m-n}(l). \quad (2.95)$$

Среднюю теплоемкость жидкой фазы предлагается рассчитывать по уравнению, Дж/(К·г-атом):

$$\bar{c}_p^{ат} = c_p^{ат}[A_aO_m(l)]N[A_aO_m(l)] + c_p^{ат}[B_bO_n(l)]N[B_bO_n(l)] + c_p^{ат}[C_cO_{y-m-n}(l)]N[C_cO_{y-m-n}(l)]. \quad (2.96)$$

Для каждой из жидких составляющих фазы расчет $C_p^{ат}[i(l)]$ проводится по (2.94). Мольная теплоемкость продуктов разложения определяется, согласно (2.89).

Предложенный вариант расчета средней теплоемкости учитывает тип фазового превращения, состав и соотношение продуктов превращения, их агрегатное состояние и приращение теплоемкости продуктов за счет изменения энтропии превращения.

Для выполнения расчетов, кроме необходимых данных для соединений YBaCuO-системы [70, 72, 74], использовали информацию о свойствах оксидов, согласно [4, 10, 21].

Реакции, описывающие фазовые превращения конкретных соединений и состав продуктов разложения (плавления), заимствованы из [74].

Разложение в кристаллическом состоянии. Для Y_2BaO_4, $Y_2Ba_2O_5$, $Y_2Ba_4O_7$, $BaCuO_3$, $Ba_3Cu_5O_8$, $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$, $YBa_2Cu_4O_8$ и $YBa_2Cu_5O_9$ — соответственно реакции (2.66)—(2.73).

Инконгруэнтное плавление. Для $BaCuO_2$, $BaCu_2O_2$, $Y_2Cu_2O_5$, Y_2BaCuO_5, $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$ — соответственно реакции (2.77)—(2.82).

Конгруэнтное плавление. Для $YCuO_2$ и $Y_4Ba_3O_9$ — соответственно реакции (2.83) и (2.84).

Результаты расчетов средней мольной теплоемкости продуктов превращений приведены в табл. 2.18. Видно, что наблюдаются определенные различия в величинах средней теплоемкости продуктов фазовых превращений, полученных с использованием различных методов. Величины $\overline{c}_p(i)$, рассчитанные по методу II, как и следовало ожидать, несколько превышают $\overline{c}_p(i)$, полученные по методу I. Если из двух методов принять за более достоверные $\overline{c}_p(i)$ по методу II, то $\overline{c}_p(i)$, рассчитанные методом III, имеют как положительные, так и отрицательные отклонения от $\overline{c}_p(i)$ по методу II. Хотя среднее максимальное отклонение не превышает 4 %, для ряда продуктов фазовых превращений, например $Ba_3Cu_5O_8$, $YBa_2Cu_4O_8$, $YBa_2Cu_3O_6$, отклонения, по-видимому, связаны с природой и свойствами продуктов превращений, а не с погрешностями использованных в расчете характеристик.

Можно полагать, что результаты определения $\overline{c}_p(i)$ по методу III более достоверны, чем по методам I и II, но нельзя их считать совершенно точными, так как погрешности определения характеристик фазовых превращений и теплоемкостей фаз нами не устанавливались.

Отметим, что согласование величин $\overline{c}_p(i)$ по методам III и II — это своеобразная проверка согласованности и достоверности величин T и ΔH фазовых превращений, функций $c_p(i) = f(T)$, реакций фазовых превращений, определенных нами ранее [70, 72, 74].

Для предварительного определения средней теплоемкости продуктов фазовых превращений методы I и II достаточно приемлемы. Более точная оценка, по нашему мнению, требует при-

Таблица 2.18

Средняя теплоемкость продуктов фазовых превращений основных соединений системы YBaCuO

Соединение	$T_{ф.п}$, K	Тип фазового превращения	Средняя теплоемкость, Дж/(K · моль)			Разница результатов по методам III и II, %
			Метод I	Метод II	Метод III	
Y_2BaO_4	1673	РКС	198,27	199,70	198,37	–0,67
$Y_2Ba_2O_5$	1313	РКС	254,70	256,65	249,28	–2,87
$Y_2Ba_4O_7$	1413	РКС	367,40	372,35	386,75	+3,87
Ba_2CuO_3	1123	РКС	176,30	177,32	176,30	–0,74
$Ba_3Cu_5O_8$	1070	РКС	473.72	474,48	445,05	–6,20
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	1190	РКС	404,16	409,08	416,6	+1,83
$YBa_2Cu_4O_8$	1110	РКС	404,05	406,17	445,8	+9,75
$YBa_2Cu_5O_9$	1023	РКС	478,50	480,55	498,2	+3,67
$Y_2Cu_2O_5$	1428	ИП	260,50	260,80	265,14	+1,66
$BaCuO_2$	1318	ИП	123,23	128,5	122,46	–4,70
$BaCu_2O_2$	1500	ИП	158,60	165,65	163,76	–1,14
Y_2BaCuO_5	1543	ИП	258,0	264,60	262,0	–0,98
$YBa_2Cu_3O_7$	1288	ИП	382,9	404,37	418,1	+3,4
$YBa_2Cu_3O_6$	1470	ИП	410,9	411,0	362,12	–11,9
$YCuO_2$	1843	КП	117,28	131,55	125,6	–4,52
$Y_4Ba_3O_9$	2433	КП	510,33	535,65	510,18	–4,75
						$|\delta| = 3{,}92$

менения метода III. При этом не следует преувеличивать точность полученных сведений, так как при $T > T_{ф.п}$ не учитываются температурные зависимости теплоемкостей продуктов фазового превращения, и величины $\overline{c}_p(i)$ считаются постоянными вплоть до температур испарения.

Опыт нашей работы [105] показал, что использование для веществ допущения c_p = const при $T > T_{ф.п}$ в решении прикладных проблем с использованием равновесного компьютерного эксперимента позволяет получать в целом достоверную информацию.

Согласно эмпирическому правилу [21], при температуре плавления $\overline{c}_p^{ат} = 30{,}32 + 2{,}1$ Дж/(K · г-атом). Используя весь массив данных $\overline{c}_p(i)$, рассчитанных тремя методами (см. табл. 2.18), мы получили для РКС соединений $\overline{c}_p^{ат} = 28{,}74 \pm 0{,}0602$ Дж/(K · г-атом), для ИП и КС соединений $-31{,}166 \pm 0{,}166$ Дж/(K · г-атом). Как

видно, наши данные в целом согласуются с эмпирической закономерностью, однако для соединений YBaCuO-системы, разлагающихся в кристаллическом состоянии, $\overline{c}_p^{ат}$ ниже, чем для инконгруэнтно или конгруэнтно плавящихся соединений. Эти величины могут быть полезны для оценки теплоемкости соединений YBaCuO-системы при температуре фазового превращения.

Величины c_p(фп) для соединений системы YBaCuO (см. табл. 2.18, колонка 6) целесообразно использовать при расчете их термодинамических функций. Ранее предложенные величины c_p при $T > T_{ф.п}$ соединений этой системы [64,65] получены с допущением только конгруэнтного типа фазового превращения при оценочных температурах и теплотах конгруэнтного плавления и не могут считаться корректными.

2.2.6. ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ (СЭО) НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ YBaCuO [75, 76].

Как уже упоминалось, СЭО веществ — одна из наиболее важных его термохимических характеристик. Определение этих свойств для комплексных оксидов в YBaCuO-системе еще не окончено: для некоторых фаз данные довольно сомнительны, для других — неизвестны.

В табл. 2.19 приведены значения СЭО сложных оксидов из простых (всего для 12 фаз), которые взяты из доступных нам публикаций. Для определения СЭО были использованы различные экспериментальные и расчетные методы. Но результаты для одинаковых соединений при применении подобных методик различаются иногда весьма значительно. Это не позволяет использовать как достоверное значение свойств практически любое из приведенных в табл. 2.19. Представляется целесообразным оперировать различными статистическими методами и закономерностями для получения более точных данных.

2.2.6.1. АНАЛИЗ ВЕЛИЧИН СЭО, ВЫДЕЛЕНИЕ БАЗОВЫХ И ВОЗМОЖНЫХ ЗНАЧЕНИЙ

Нами были взяты как базовые среднеарифметические величины СЭО для $YBa_2Cu_3O_6$, $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$, Y_2BaCuO_5, $BaCuO_2$, $BaCu_2O_2$, Ba_2CuO_3, $YBaO_4$ и рассчитаны соответствую-

Таблица 2.19

Обзор опубликованных данных по СЭО соединений в YBaCuO-системе

$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$\Delta H^0_T(ox)$, кДж/моль	Источник	Примечания
			$YBa_2Cu_3O_x$, $x = 7$
–126,0	—	[44]	x = 6,98; калориметрия растворения
–126,0	—	[79]	x = 7,0; расчет, основанный на энергетике структурных компонентов
–204,9	—	[42]	x = 7,0; расчет с использованием эмпирических зависимостей
–202,0	—	[89]	x = 7,0; то же
–133,0	—	[104]	x = 7,0; расчет, основанный на энергетике структурных компонентов
–127,0	—	[105]	x = 7,0; то же
–146,0	—	[106]	x = 7,0; калориметрия растворения
–142,0	—	[107]	x = 7,0; расчет, основанный на энергетике структурных компонентов (с BaO_2)
–152,0 –146,3	—	[96]	x = 7,0; расчет по моделям регулярных и идеальных растворов
–123,0	—	[80]	x = 6,93; расчет по модели, предложенной С. А. Дегтяревым
–122 ± 5	—	[108]	x = 6,9; калориметрия растворения
–125,0	—	*	x = 7,0; экстраполяция 19 экспериментальных данных для интервала x = 6,1 – 6,93
–106,2 –116,6	—	[109]	x = 6,92 и 6,88; калориметрия растворения
–116,8	—	[110]	x = 6,98; то же
–132 ± 20	—	[111]	x = 6,96; то же
–110 ± 10	—	[112]	x = 6,92; то же
–154,6 –231,9	—	[113]	x = 7,0; то же
–70,1***	–66,6 ± 20	[55]	x = 7,0; 800—900 °С, метод ЭДС
–80,4***	–75 ± 22	[114]	x = 6,7; 650 °С, калориметрия растворения
			$YBa_2Cu_3O_x$, $x = 6$
–50,0	—	[44]	x = 6,25; калориметрия растворения
–175,6	—	[42]	x = 6,0; расчет с использованием эмпирических зависимостей

$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$\Delta H^0_T(ox)$, кДж/моль	Источник	Примечания
–165,8	—	[104]	$x = 6,0$; расчет, основанный на энергетике структурных компонентов
–219,4 –181,4	—	[96]	$x = 6,0$; расчет по моделям регулярного и идеального растворов
–84	—	[80]	$x = 6,2$; расчет по модели С. А. Дегтярева
–62	—	[80]	$x = 6,2$; то же
–37,5	—	*	$x = 6,0$; экстраполяция 19 экспериментальных данных для интервала $x = 6,1 - 6,93$
–94,1	—	[109]	$x = 6,09$; калориметрия растворения
–72,4	—	[109]	$x = 6,3$; то же
–228,3 ± 25,9	—	[106]	Калориметрия растворения
–155,8 ± 6,7	—	[109]	То же
–234,2	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей. Ошибка, найденная после публикации, учтена
–156 ± 25	—	[111]	Калориметрия растворения
–146 ± 10	—	[112]	То же
–121,5***	–105 ± 18	[114]	650 °С, калориметрия растворения
		Y_2BaO_4	
–117,1	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
–33,9 ± 2,8	—	[115]	Калориметрия растворения
+18,47	—	[116]	То же
–120,0***	–120,1	[117]	717—1021 °С; ЭДС
–85,0***	–85 ± 12	[114]	650 °С, калориметрия растворения
–36 ± 3	—	[118]	Калориметрия растворения
–46 ± 11	—	[119]	Давление паров
		$Y_4Ba_3O_9$	
–263,5	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
–317,0***	–317,5	[116]	575—975 °С; ЭДС

$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$\Delta H^0_T(ox)$, кДж/моль	Источник	Примечания
+22,6***	23,5	[114]	650 °С, калориметрия растворения
–115 ± 25	—	[119]	Давление паров
		Ba_2CuO_3	
–87,8	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
–129 ± 15***	–129 ± 15	[114]	650 °С; калориметрия растворения
		$BaCuO_2$	
–58,5	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
–86	—	[120]	Калориметрия растворения
–93,3 ± 6	—	[121	То же
–49,6	—	[122]	Оценка
–98,1	—	[113]	Калориметрия растворения
–117,8	—	[106]	То же
–53,2	—	[115]	То же
–66 ± 5	—	[108]	То же
–85,2 ± 2,4	—	[110]	То же
–43,9	—	[123]	То же
–63,4	—	[124]	То же
–98,5 ± 7,9	—	[111]	То же
–83,8 ± 3,1	—	[112]	То же
–52,9***	–53,8 ± 12	[55]	800—900 °С; ЭДС
–43,1***	–43,9	[125]	950—1200 °С; ЭДС
–56,4***	–57 ± 12	[114]	650 °С; калориметрия растворения
		Y_2BaCuO_5	
–92,0	—	[120]	Калориметрия растворения
+83,4	—	[122]	Оценка
–78,3	—	[113]	Калориметрия растворения
–76,2 ± 22	—	[107]	То же
–131,9	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей

$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$\Delta H^0_T(ox)$, кДж/моль	Источник	Примечания
–83 ± 25	—	[108]	Калориметрия растворения
–48,6 ± 3	—	[109]	То же
–24,4	—	[123]	То же
–72,5	—	[107]	Расчет, основанный на энергетике структурных компонентов
–152,5	—	[121]	Калориметрия растворения
–61,15	—	[126]	То же
–57,6±7,9	—	[111]	То же
–52,9 ± 3	—	[112]	То же
–56,4***	–59,3 ± 3	[112]	702 °С; калориметрия растворения
–149,2***	–152,5	[118]	717—1021 °С; ЭДС
–45,2***	–48,4 ± 11,9	[55]	800—900 °С; ЭДС
–53,3***	–56 ± 18	[114]	650 °С; калориметрия растворения
–64,0	—	[133]	Расчет, основанный на энергетике структурных компонентов
$Y_2Cu_2O_5$			
–56	—	[113]	Калориметрия растворения
9,2 ± 3,2	—	[112]	То же
12,2 ± 2,7	—	[109]	То же
15,9	—	[122]	Оценка
–54,0	—	[115]	Калориметрия растворения
15 ± 12	—	[108]	То же
–72,3****	—	[127]	923—1223 °С; ЭДС
–50,3****	—	[128]	ЭДС
14,3	—	[123]	Калориметрия растворения
20,8***	20,7 ± 2,5	[129]	900—1075 °С; ЭДС
15,6***	11,2	[130]	600—1050 °С; ЭДС
21,3***	18,5	[131]	590—700 °С; ЭДС
–15,4***	–19,45	[132]	675—925 °С; ЭДС
11,4***	2,8 ± 1,7	[133]	1050—1300 °С; ЭДС

$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$\Delta H^0_T(ox)$, кДж/моль	Источник	Примечания
14,0***	9,1	[133]	750—1000 °С; ЭДС
15,8***	10,9	[117]	717—1021 °С; ЭДС
9,85***	6,6 ± 2,9	[112]	702 °С; калориметрия растворения
7,7***	4,8 ± 8	[114]	650 °С; калориметрия растворения
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$			
–233,1***	–238 ± 25	[114]	650 °С; калориметрия растворения
–248,8	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
$YCuO_2$			
–58,6	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
–26,9	—	[130]	ЭДС
4,3	—	**	Расчет
$BaCu_2O_2$			
–59,5	—	[65]	Расчет с использованием эмпирических зависимостей
–46,5	–46,5 ± 3,9	[132]	1000—1100 °С; ЭДС
–8,74	–8,74	[134]	1000 K; ЭДС
+25,2	—	[135]	Калориметрия

* Частное сообщение проф. Г. Ф. Воронина (МГУ, г. Москва, Россия).

** Частное сообщение доктора Х. Иококава (Национальный Институт материалов и химических исследований, г. Тсукуба, Япония).

***Значение $\Delta H^0_T(ox)$ были пересчитаны к стандартным температурам по уравнению

$$\Delta H^0_{298}(ox) = \Delta H^0_T(ox) - \int_{298}^{T} \Delta c_p(T)\,dT, \qquad (2.97)$$

где

$$\Delta c_p(T) = \Sigma m_i \cdot c_p(T)_i - \Sigma m_j \cdot c_p(T)_j. \qquad (2.98)$$

Здесь m_i и m_j — стехиометрические коэффициенты реакции образования сложного оксида из простых; $c_p(T)_i$ и $c_p(T)_j$ — теплоемкости сложного и простых оксидов соответственно. Для сложных оксидов функции $c_p(T)$ взяты из [17], для простых — из [4]. Средняя температура в интервале исследований методом ЭДС взята как величина T в уравнении (2.97).

**** В [127, 128] представлены СЭО из элементов. Пересчет к величинам $\Delta H^0_{298}(ox)$ проводился по уравнению:

$$\Delta H^0_{298}(ox)_j = \Delta H^0_{298}(el)_j - \Sigma \Delta H^0_{298}(i) m_i, \qquad (2.99)$$

где знаки i и j относятся соответственно к сложному и простым оксидам; m_i — число молей i-х простых оксидов. Величина $\Delta H_{298}{}^0(Y_2O_3)$ взята из [136], для остальных оксидов — из [21], кДж/моль: Y_2O_3(–1919,4), CuO(–155,15), Cu_2O(–167,28), BaO(–553,28), BaO_2(–634,0).

щие квадратичные отклонения. При этой операции мы исключили данные для $YBa_2Cu_3O_7$ [42, 89, 55, 114] как случайные (максимальные и минимальные величины СЭО). Не использованы для Y_2BaO_4 сведения из [116], так как они не согласуются по знаку СЭО с данными большинства исследователей. По той же причине исключены из анализа для Y_2BaCuO_5 данные [122], для $Y_2Cu_2O_5$ — [113, 115, 127, 128, 132] и для $BaCu_2O_2$ — [135].

Результаты исследований различаются значительно для $YCuO_2$, $Y_4Ba_3O_9$ и $YBa_4Cu_3O_{8,5}$. Кроме того, число определений недостаточно для корректного установления среднеарифметических базовых величин. Поэтому мы считали среднеарифметические величины СЭО этих фаз как возможные. Результаты описанных процедур приведены в табл. 2.20 (колонка 2). Анализ данных таблицы показывает, что все вещества можно разбить на три группы.

1. Фаза $Y_2Cu_2O_5$, которая метастабильна при 298 K

(СЭО = +14,5 ± 5,1 кДж/моль).

2. Остальные Y-содержащие соединения и $BaCu_2O_2$.
3. Оксиды в системе Ba—Cu—O.

На рис. 2.1. для второй группы соединений представлены зависимости СЭО от m_0, ΣN, $\Sigma \ln N$, ΣM и $\Sigma \ln M$, где m_0 — число атомов кислорода в молекуле сложного оксида, N и M — номер элемента в периодической системе и молекулярная масса элемента.

Из рис. 2.1. видно, что есть возможность сконструировать линейные зависимости "СЭО — характеристики оксидов" в пределах их среднеквадратичных отклонений от базовых величин. Эти зависимости приведены в табл. 2.21. В системе Ba—Cu—O известны только две базовые величины СЭО для $BaCuO_2$ и Ba_2CuO_3. Сделано предположение, что подобные зависимости от m_0, ΣN, $\Sigma \ln N$, ΣM и $\Sigma \ln M$ в этой системе также возможны, они построены (см. табл. 2.21)

Затем для всех соединений, исключая $Y_2Cu_2O_5$, с использованием пяти уравнений табл. 2.21 рассчитали СЭО, определили их среднеарифметические величины и квадратичные отклонения (см. табл. 2.20, колонка 3).

Для $Y_2Cu_2O_5$ среднеарифметическое значение СЭО до его последующего уточнения пока оставили как самое достоверное.

Отметим, что для соединений Ba—Cu—O-системы расчеты неизвестных СЭО Ba_3CuO_4, $Ba_3Cu_5O_8$, $Ba_2Cu_3O_5$ были сделаны на

Таблица 2.20

Стандартные энтальпии образования некоторых фаз в системе YBaCuO, полученные разными методами

Соединение	$\Delta H_{298}(ox)$, кДж/моль		
	Базовые и возможные значения	Предварительные значения	Рассчитанные по (2.1)
$BaCuO_2$	–73,4 ± 21,4	–73,4 ± 21,4	–59,5
Ba_2CuO_3	–108 ± 29	–108 ± 29	–89,2
Y_2BaO_4	–73 ± 40	–61,9 ± 0,7	–119,0
$Y_4Ba_3O_9$	–224,3 ± 145*	–183,8 ± 9,3	–267,7
Y_2BaCuO_5	–76,4 ± 36,4	–84,6 ± 2,6	–148,7
$YBa_2Cu_3O_6$	–110,7 ± 54,4	–126,6 ± 7,9	–178,4
$YBa_2Cu_3O_7$	–129,7 ± 14,3	–134,2 ± 2,4	–208,2
$YBa_2Cu_4O_8$	–173,6 ± 46,4	–154 ± 5,7	–237,9
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	–241 ± 11,2*	–190,2 ± 14,2	–252,8
$Y_2Cu_2O_5$	+14,5 ± 5,1	+14,5 ± 5,1	–148,7
$YCuO_2$	–11,3 ± 15,6*	+4,5 ± 24,3	–59,5
$BaCu_2O_2$	–38,2 ± 26,6	–30,1 ± 12,4	–59,5
$YBa_2Cu_3O_{6,5}$	—	–130,8 ± 3,3	–193,3
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	—	–144,6 ± 3,5	–223,0
$YBa_2Cu_5O_9$	—	–172,7 ± 10,5	–267,7
Ba_3CuO_4	—	–138,7 ± 6,4	–119,0
$Ba_3Cu_5O_8$	—	–210,9 ± 4,9	–237,9
$Ba_2Cu_3O_5$	—	–147,7 ± 18,5	–148,7
$Y_2Ba_2O_5$	—	–97,6 ± 6,4	–148,7
$Y_2Ba_4O_7$	—	–169,1 ± 7,5	–208,2

* Возможные величины.

Таблица 2.21

Набор эмпирических уравнений для оценки $\Delta H^0_{298}(ox)$ сложных оксидов в YBaCuO-системе, кДж/моль

Для Y-содержащих соединений (без $Y_2Cu_2O_5$)	Для соединений в BaCuO-системе
$\Delta H^0_{298}(ox)^* \approx$	$\Delta H^0_{298}(ox)^* \approx$
$40{,}02 - 25{,}45 \cdot m_0$	$-3{,}40 - 35{,}00 \cdot m_0$
$31{,}75 - 0{,}56 \cdot \Sigma N$	$-18{,}166 - 0{,}547 \cdot \Sigma N$
$603{,}72 - 129{,}94 \cdot \ln \Sigma N$	$255{,}57 - 71{,}283 \cdot \ln \Sigma N$
$32{,}86 - 0{,}25 \cdot \Sigma M$	$-20{,}25 - 0{,}228 \cdot \Sigma M$
$718{,}76 - 131{,}32 \cdot \ln \Sigma M$	$303{,}58 - 69{,}17 \cdot \ln \Sigma M$

*m_0 — число кислородных атомов в молекуле соединения; ΣN — сумма номеров элементов в молекуле, согласно периодической системе; ΣM — молекулярная масса соединения.

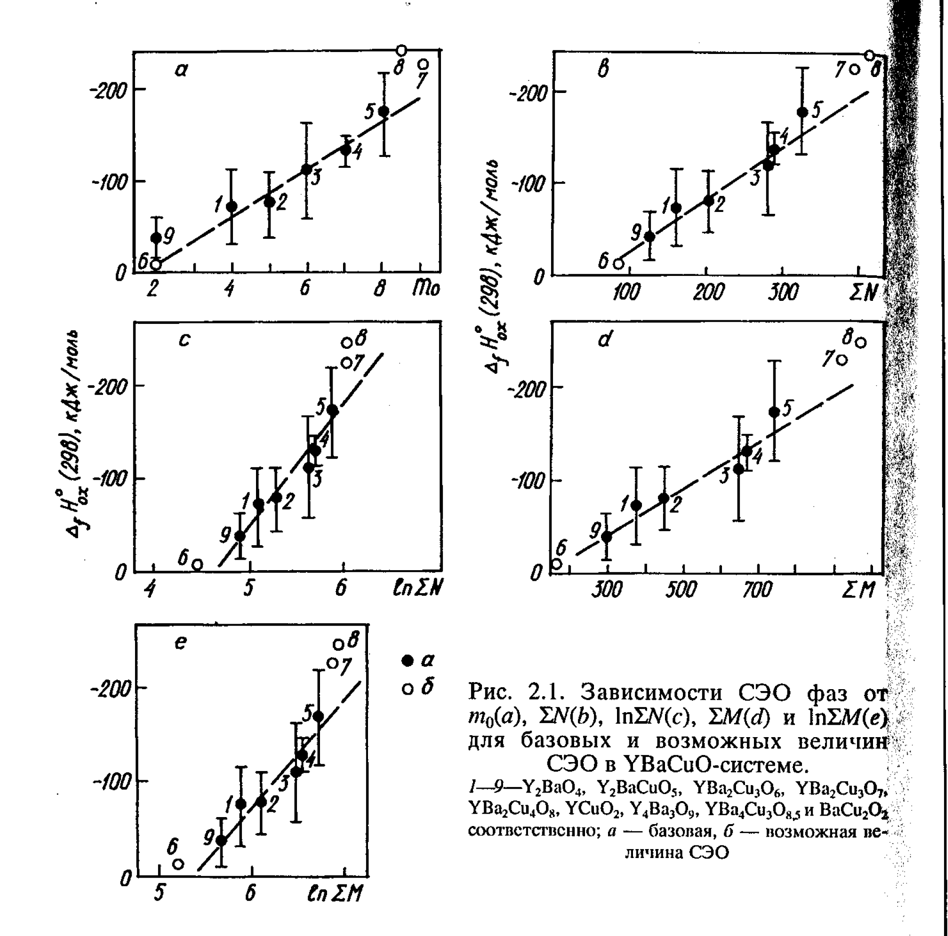


Рис. 2.1. Зависимости СЭО фаз от $m_0(a)$, $\Sigma N(b)$, $\ln\Sigma N(c)$, $\Sigma M(d)$ и $\ln\Sigma M(e)$ для базовых и возможных величин СЭО в YBaCuO-системе.
1—9—Y_2BaO_4, Y_2BaCuO_5, $YBa_2Cu_3O_6$, $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_8$, $YCuO_2$, $Y_4Ba_3O_9$, $YBa_4Cu_3O_{8,5}$ и $BaCu_2O_2$ соответственно; *а* — базовая, *б* — возможная величина СЭО

основании только двух базовых значений СЭО, поэтому эти сведения нуждаются в уточнении.

Ранее [3, 65] мы предложили для предварительной оценки СЭО из оксидов эмпирическое уравнение (2.1). Интересно сравнить рассчитанные данные с результатами расчета по (2.1) (см. табл. 2.20, колонка 4, и рис. 2.2). Как видно, тенденция к уменьшению СЭО с увеличением m_0 существует. Однако для большинства комплексных оксидов рассчитанные по (2.1) величины СЭО более положительны, чем оцененные здесь.

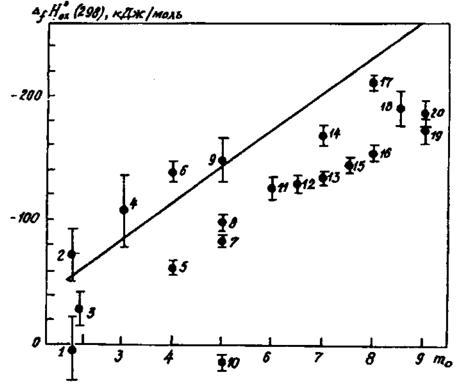


Рис. 2.2. Зависимости СЭО фаз от числа атомов в молекуле (*сплошная линия* — по уравнению (2.1)).
1—20—$YCuO_2$, $BaCuO_2$, $BaCu_2O_2$, Ba_2CuO_3, Y_2BaO_4, Ba_3CuO_4, Y_2BaCuO_5, $Y_2Ba_2O_5$, $Ba_2Cu_3O_5$, $Y_2Cu_2O_5$, $YBa_2Cu_3O_6$, $YBa_2Cu_3O_{6,5}$, $YBa_2Cu_3O_7$, $Y_2Ba_4O_7$, $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$, $YBa_2Cu_4O_8$, $Ba_3Cu_5O_8$, $YBa_4Cu_3O_{8,5}$, $YBa_2Cu_5O_9$, $Y_4Ba_3O_9$

Поскольку мы не имели возможности сразу включить все публикуемые данные в нашу работу, интересно сравнить некоторые недавно полученные результаты с нашими (табл. 2.22). Как видно, свежие данные экспериментов [137—139] и теоретического анализа [140, 141] согласуются с нашими. Результаты экспериментальных исследований [135, 142] значительно отличаются как от наших данных, так и от материалов других исследователей (см. табл. 2.19 и 2.22), за исключением СЭО для $Y_2Ba_4O_7$ и $BaCuO_2$ (калориметрия). Причиной наблюдаемых различий может быть систематическая погрешность методов исследования, так как для большинства данных [135, 142] знак отклонения постоянный.

Для двойных оксидов систем Y_2O_5—BaO и BaO—CuO с использованием энергетического правила линейной аппроксимации (ЭПЛА) [143], сущность которого описана ранее (см. раздел 1.3.5), выполнены проверка и коррекция величин стандартных образований этих соединений [75, 76]. Результаты приведены в табл. 2.23 и показаны на рис. 2.3. Пояснения даны в примечаниях к табл. 2.23. Из табл. 2.23 и рис. 2.3. можно заключить, что рассчитанные по многоступенчатой методике СЭО фаз достаточно корректны. Тем не менее в качестве наиболее достоверных величин СЭО фаз в рассмотренных системах приняты откорректированные сведения.

2.2.7. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 17 СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ в YBaCuO-СИСТЕМЕ [75, 76]

Результаты оценки различных термохимических свойств фаз, описанные в блоках 2.2.1—2.2.6, приведены в итоговой табл. 2.24. Свойства реальных и предполагаемых фаз оценены при допуще-

Таблица 2.21

Сравнение значений СЭО некоторых сложных оксидов в YBaCuO-системе, приведенных в колонке 3 табл. 2.20, с литературными данными

Оксид	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль		δ, %	Примечания
	Табл. 2.20	Литер. данные		
$YBa_2Cu_3O_{6,5}$	–130,8	+19,8 [135] –9,8 [142]	+115,1 +92,5	1000 K; ЭДС Калориметрия
Y_2BaCuO_5	–84,6	+2,7 [135] +6,6 [142]	+103,2 +107,8	1000 K; ЭДС Калориметрия
$Y_2Cu_2O_5$	+14,5	+31,5 [135] +26,5 [142]	+117,2 +82,8	1000 K; ЭДС Калориметрия
$BaCuO_2$	–73,4	–0,5 [135] –69,0 [142]	+99,3 +6,0	1000 K; ЭДС $BaCuO_{2,04}$; калориметрия
$BaCu_2O_2$	–30,1	–8,7 [135] +25,2 [142]	+71,1 +183,7	1000 K; ЭДС Калориметрия
$Y_2Ba_4O_7$	–169,1	–199,3 [135] –241,7 [142]	–17,9 –42,9	1000 K; ЭДС Калориметрия
$BaCuO_2$	–73,4	–82,0 [137]	–11,7	$BaCuO_{2,2}$; калориметрия
$BaCuO_2$	–73,4	–66,0 [137]	+10,1	Калориметрия
$YBa_2Cu_3O_{6,5}$	–130,8	–79,0 [138]	+39,6	То же
$YBa_2Cu_3O_7$	–134,2	–122,0 [138]	+9,1	$YBa_2Cu_3O_{6,9}$; Калориметрия
$YBa_2Cu_3O_7$	–134,2	–162,0 [139]	+53,8	$YBa_2Cu_3O_{6,965}$; Калориметрия
$YBa_2Cu_3O_{6,5}$	–130,8	–96 ± 15 [140]	+26,6	*
$YBa_2Cu_4O_8$	–154,0	–143,3 [141]	+6,9	*

* Рассчитаны на базе теоретического анализа.

нии, что каждый сложный оксид имеет определенный стехиометрический состав, который не изменяется вплоть до температуры фазового превращения. Однако результаты исследований показывают, что многие сложные оксиды и особенно сверхпроводники изменяют содержание кислорода при повышении температуры (см. например, [31], обзоры в [57, 95, 97, 99]). Это сопровождается изменением состава, образованием новых фаз индивидуальных веществ и растворов.

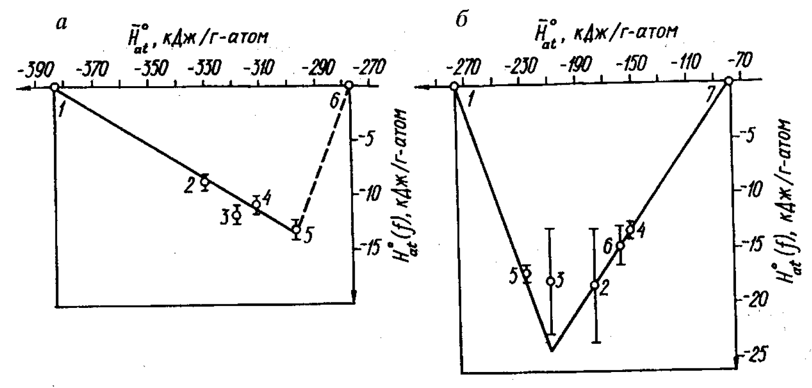


Рис. 2.3. Проверка и коррекция СЭО фаз ($H^0_{at}(f)$, кДж/(г·атом)) с использованием энергетического правила линейной аппроксимации в системах Y_2O_3—BaO(*а*) и BaO—CuO(*б*).

(*а*). *1—6*—Y_2O_3, Y_2BaO_4, $Y_4Ba_3O_9$, $Y_2Ba_2O_5$, $Y_2Ba_4O_7$ и BaO. $H^0_{at}(f)j = -62{,}941 - 0{,}1643 \cdot \tilde{H}^0_{at}(j)$, кДж/(г·атом), точки 1—5.

(*б*). *1—7*—BaO, $BaCuO_2$, Ba_2CuO_3, $Ba_3Cu_5O_8$, $Ba_2Cu_3O_5$, Ba_3CuO_4 и CuO. $H^0_{at}(f)j = -101{,}828 - 0{,}3681 \cdot \tilde{H}^0_{at}(j)$, точки 1, 3 и 5; $H^0_{at}(f)j = 14{,}3435 + 0{,}1849 \cdot \tilde{H}^0_{at}(j)$, точки 2, 4, 6 и 7

Учитывая данное обстоятельство, а также точность методов расчета свойств, мы полагаем, что информация о свойствах $H^0_{298} - H^0_0$, S^0_{298} и $c_p(T)$ до температур, равных ~ $0{,}8T_{ф.п}$, достаточно надежна. По-видимому, СЭО для большинства сложных оксидов также может оцениваться как достаточно достоверная (исключая, в частности, фазы $YCuO_2$, $YBa_4Cu_3O_{8,5}$ $BaCu_2O_2$). Необходимо лишь выполнить согласование для всех фаз этих энергетических характеристик с имеющимися сведениями (например с [1], БД ИВТАНТЕРМО).

Поскольку определение $T_{ф.п}$ и их вариантов (разложение в кристаллическом состоянии, конгруэнтное/инконгруэнтное плавление) проведено в условиях различного парциального давления кислорода, не всегда в равновесных условиях, с пробами нестехиометрического состава и т. д. [31, 70], то величины $T_{ф.п}$, $\Delta H_{ф.п}$ и средние теплоемкости продуктов фазовых превращений являются оценочными.

Особо следует остановиться на своеобразии использования термохимических свойств (и термодинамических функций) для известных сверхпроводящих фаз $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$ и $YBa_2Cu_4O_8$ (нам не известны достоверные экспериментальные данные о существовании фазы $YBa_2Cu_5O_9$, поэтому исключим ее

Таблица 2.23

Исходные данные и результаты коррекции величин $\Delta H^0_{298}(ox)$ родственных двойных веществ по ЭПЛА для соединений систем Y_2O_3 — BaO и BaO — CuO

Соединение	$\bar{H}^{0*}_{at}$, кДж/г-атом	$H^{0**}_{at}(f)$, кДж/г-атом		Различие (δ), %	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	
		Исходные данные	ЭПЛА		Исходные данные	ЭПЛА
		Система Y_2O_3 — BaO***				
Y_2O_3	−383,06	0	0	0	0	0
Y_2BaO_4	−329,85	−8,743 ± 0,1	−8,743	0	−61,2	−61,2
$Y_4Ba_3O_9$	−319,20	−11,55 ± 0,6	−10,500	+9,1	−184,8	−168,0
$Y_2Ba_2O_5$	−311,80	−10,844 ± 0,7	−11,710	−8,0	−97,6	−105,4
$Y_2Ba_4O_7$	−297,92	−13,080 ± 0,6	−14,000	−7,0	−169,1	−182
BaO	−276,64	0	0	0	0	0
				$\bar{\delta}$ = ± 4,8		
		Система BaO — CuO****				
BaO	−276,64	0	0	0	0	0
$BaCuO_2$	−177,11	−18,35 ± 5,35	−18,40	−0,3	−73,4	−73,6
Ba_2CuO_3	−210,08	−18,0 ± 4,83	−24,50	−36,1	−108,0	−147,0
$Ba_3Cu_5O_8$	−152,22	−13,2 ± 0,31	−13,80	−4,5	−210,9	−220,8
Ba_3CuO_4	−226,87	−17,34 ± 0,80	−18,32	−5,6	−138,7	−146,6
$Ba_2Cu_3O_5$	−157,20	−14,77 ± 1,85	−14,72	+0,3	−147,7	−147,2
CuO	−77,58	0	0	0	0	0
				$\bar{\delta}$ = ± 4,8		

На примере системы Y_2O_3—BaO и соединения Y_2BaO_4

* $\bar{H}^0_{at}(j) = X(Y_2O_3)\cdot[\Delta H^0_{298}(Y_2O_3)]/5 + X(BaO)\cdot[\Delta H^0_{298}(BaO)]/2 = -0{,}5(-1919, 4/5) - 0{,}5(553, 5/2) = -329{,}85$ кДж/г-атом, где $X(i)$ — мольная доля i-го простого оксида в сложном.

** $H^0_{at}(f)_j = \Delta H^0_{298}(ox)_j/m_j = (-61{,}2 \pm 0{,}7)/7 = -8{,}743 \pm 0{,}1$ кДж/г-атом, где m_j — число атомов в молекуле сложного оксида.

*** $H^0_{at}(f) = -62{,}941 - 0{,}1643\cdot H^0_{at}(j)$, j соответствует точкам 1—5, кДж/г-атом.

**** $H^0_{at}(f) = -101{,}828 - 0{,}3681\cdot \bar{H}^0_{at}(j)$, j соответствует точкам 1, 3, 5, кДж/г-атом.

из обсуждения). Согласно экспериментальным данным, приведенным, например, в [31, 61, 62], $YBa_2Cu_3O_7$ является метастабильной фазой. По нашим предварительным компьютерным экспериментам [68, 69], эта фаза, а также $YBa_2Cu_4O_8$ термодинамически неустойчивы. Полной ясности в вопросе пока нет. Тем не менее для трех перечисленных сверхпроводников опубликовано значительное количество данных экспериментальных исследований, в которых определены структурные, физические, термохимические и другие свойства (см., например, [31, 144, 145], а также работы, ссылки на которые приведены в табл. 2.19).

Таблица 2.24

Термохимические свойства 17 сложных оксидов в Y—Ba—Cu—O-системе

Оксид	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(К · моль)	$H^0_{298}-H^0_0$, Дж/моль	$C_p = a + b\cdot 10^{-3}T - c\cdot 10^5T^{-2}$ Дж/(К · моль)			$T_{ф.п}$, К	$\Delta H_{ф.п}$, Дж/моль	$c^*_{p ф.п}$, Дж/(К · моль)
				a	*b*	*c*			
$YBa_2Cu_3O_6$	−2586,8 ± 7,9	319,86	49352	307,48	76,28	26,213	1373	1370	362,12
$YBa_2Cu_3O_7$	−2706,3 ± 2,4	323,06	51107	315,29	54,47	42,450	1288	110900	418,10
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7,5}$	−2794,5 ± 3,5	345,15	54040	305,12	84,56	22,064	1190	23400	416,60
$YBa_2Cu_4O_8$	2881,2 ± 5,7	367,24	57750	356,72	45,74	42,470	1110	9200	445,80
$YBa_4Cu_3O_{8,5}$	−3828,3 ± 14,2	454,15	70016	312,96	41,07	42,810	1170	156500	357,90
Y_2BaCuO_5	−2712,0 ± 2,6	223,00	35344	206,10	35,20	20,926	1543	31200	262,00
$YCuO_2$	1038,6 ± 26,3	98,81	15677	92,90	16,36	8,050	1843	64500	125,60
$Y_2Cu_2O_5$	−2214,8 ± 5,1	200,83	31360	201,65	41,85	18,155	1428	1430	265,14
Y_2BaO_4	−2533,5 ± 0,7	178,81	28128	164,65	20,53	20,320	1673	9800	198,37
$Y_2Ba_2O_5$	−3131,0 ± 6,4	245,16	37905	227,88	22,05	36,734	1313	10200	249,27
$Y_2Ba_4O_7$	−4314,1 ± 7,5	377,84	57346	355,28	24,60	52,440	1413	28100	386,75
$Y_4Ba_3O_9$	−5666,6 ± 9,3	424,00	66049	393,75	48,23	44,915	2433	245700	510,18
$BaCuO_2$	−782,0 ± 21,4	110,52	17020	91,45	24,42	7,245	1318	28300	122,46
$BaCu_2O_2$	−807,0 ± 7,4	151,51	22707	118,30	27,09	8,010	1500	42800	163,76
Ba_2CuO_3	−1409,1 ± 29	176,87	26730	145,32	28,77	16,594	1123	4300	176,00
$Ba_3Cu_5O_8$	−2656,4 ± 4,9	420,00	65590	354,18	113,42	24,90	1073	3100	445,05

* Среднее значение теплоемкости продуктов фазового превращения.

Если считать, что сверхпроводники в YBaCuO-системе все метастабильны, но с достаточно большим периодом распада, то, по-видимому, знание их псевдотермохимических свойств и термодинамических функций может быть использовано для решения различных прикладных проблем.

Однако при этом нужно использовать не те методы компьютерного моделирования [103], в которых мы всегда имеем дело с истинно равновесными соединениями и системами и в которых, естественно, метастабильные фазы не существуют. По-видимому, следует задавать различные условия неравновесности систем, удаляя, в частности, из нее продукты распада самой фазы сверхпроводника или резко ограничивая количество возможных компонентов систем и т. д.

2.3. РЕВИЗИЯ, КОРРЕКЦИЯ И ОЦЕНКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ $SrO—Bi_2O_3$ [146]

Соединения системы $SrO—Bi_2O_3$ представляют интерес в связи с проблемами синтеза керамических сверхпроводников в системе $SrO—Bi_2O_3—CuO$. Кроме того, они могут быть перспективными материалами для других отраслей материаловедения и техники.

По данным [99, 147—149], а также частному сообщению проф. B. Hallstedt (Швейцария), в системе $SrO—Bi_2O_3$ существуют или могут существовать следующие двойные оксиды: $Sr_6Bi_2O_9$, $Sr_3Bi_2O_6$, $Sr_2Bi_2O_5$, $Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$,$Sr_6Bi_{14}O_{27}$, $SrBi_4O_7$, $Sr_2Bi_6O_{11}$, $SrBi_2O_4$, $Sr_8Bi_{10}O_{23}$, $Sr_8Bi_2O_{11}$, $Sr_5Bi_6O_{14}$, $Sr_6Bi_2O_{11}$, $Sr_6Bi_4O_{15}$, $Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$. За исключением трех последних, оксиды можно представить реакцией их образования

$$x\mathrm{SrO} + y\mathrm{Bi_2O_3} = \mathrm{Sr}_x\mathrm{Bi}_{zy}\mathrm{O}_{x+3y}, \qquad (2.100)$$

где x, y — числа молей простых оксидов в сложном.

Для $Sr_6Bi_2O_{11}$, $Sr_6Bi_4O_{15}$ и $Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$ число атомов кислорода превышает количество, возможное по реакции (2.100), и их образование представим последовательностью реакции (2.100) и

$$\mathrm{Sr}_x\mathrm{Bi}_{zy}\mathrm{O}_{x+3y} + n_0\mathrm{O}_2 = \mathrm{Sr}_x\mathrm{Bi}_{2y}\mathrm{O}_{x+3y} + n_0\mathrm{O}_2, \qquad (2.101)$$

где n_0 — число молей избыточного кислорода.

Обнаруженные экспериментальные литературные данные (табл. 2.25) не являются исчерпывающими: $\Delta H_{298}{}^0$ для шести фаз

Таблица 2.25

Экспериментально найденные термохимические свойства некоторых сложных оксидов в системе $SrO—Bi_2O_3$

Оксид	СЭО, по данным [148]			Температура (K) и тип фазового превращения
	ΔH^0_{298}, кДж/моль	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$\Delta H^0_{298}(ox)/n^* = H^0_{at}(f)$, кДж/г-атом	
$Sr_6Bi_2O_9$	–4668,0	–540,6	–31,8	1250, РКС* [101] 1238, РКС [150]
$Sr_3Bi_2O_6$	–2470,0	–104,5	–9,5	1263, РКС [149] 1253, РКС [101] 1483, ИП [150]
$Sr_2Bi_2O_5$	–1855,2	–115,2	–12,8	1210, РКС [149] 1223, РКС [101] 1213, ИП [150]
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	–17968,0	–882,7	–9,7	—
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	–8132,0	–441,8	–9,4	—
$SrBi_4O_7$	–1797,0	–57,6	–4,8	—
$SrBi_2O_4$	—	—	—	1063, РКС [149] 1213, ИП [150]
$Sr_5Bi_6O_{14}$	—	—	—	1213, КП [150]

* n — число атомов в молекуле.

** РКС, ИП и КП означают соответственно разложение в кристаллическом состоянии, инконгруэнтное и конгруэнтное плавление.

[148], T и типы фазовых превращений для пяти фаз [101, 149, 150]. Предварительные оценки свойств некоторых фаз в этой системе были также приведены в сообщении [151].

Далее дано краткое описание методов и результатов расчетов свойств для 14 сложных оксидов в указанной системе.

2.3.1. СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Величины СЭО оксидов, кроме $Sr_6Bi_2O_{11}$, $Sr_6Bi_4O_{15}$ и $Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$, находили с использованием известного соотношения (2.99) и определяли величину $\Delta H^0_{298}(ox)$ с применением различных расчетных методов.

Энергетическое правило линейной аппроксимации (ЭПЛА) [143]. Экспериментальные величины СЭО шести сложных окси-

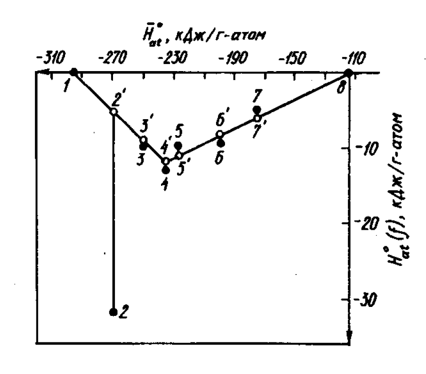


Рис. 2.4. Применение ЭПЛА для проверки и коррекции СЭО фаз ($H^0_{at}(f)$, кДж/(г·атом)) в системе $SrO—Bi_2O_3$ [148].

1(*1′*)—*8*(*8′*) — SrO, $Sr_6Bi_2O_9$, $Sr_3Bi_2O_6$, $Sr_2Bi_2O_5$, $Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$, $Sr_6Bi_{14}O_{27}$, $SrBi_4O_7$, Bi_2O_3. (*1*—*8*) — по [148], (*1′*—*8′*) — согласно ЭПЛА

дов [148], представленные в размерности кДж/(г-атом) (см. табл. 2.25), ревизованы и откорректированы с использованием ЭПЛА (рис. 2. 4, табл. 2.26). Из рис. 2.4 видно, что, за исключением СЭО для $Sr_6Bi_2O_9$, остальные величины неплохо коррелируют с ЭПЛА (среднее различие ± 12,3 %). Отметим сразу, что для $Sr_6Bi_2O_9$ данные [148] мы считаем ошибочными, о чем свидетельствует, кроме разногласий с ЭПЛА, необъяснимо высокая величина $H^0_{at}(f)$, равная –31,8 кДж/г-атом, по сравнению с $H^0_{at}(f)$ для других сложных оксидов в этой системе, величины которых изменяются от –4,8 до –12,8 кДж/г-атом.

Линейные уравнения для ревизии величин $H^0_{at}(f)_j$ представлены ниже:

$$H^0_{at}(f)_j = -57{,}6746 - 0{,}1949 \cdot \tilde{H}^0_{at}(j), \text{ кДж/г-атом}, \qquad (2.102)$$

точки между 1—4′, и

$$H^0_{at}(f)_j = 11{,}1032 + 0{,}0973,1 \cdot \tilde{H}^0_{at}(j), \text{ кДж/г-атом}, \qquad (2.103)$$

точки между 4′—8.

Уравнения (2.102) и (2.103) использовали для коррекции известных и расчета неизвестных СЭО двойных оксидов (см. табл. 2.26). Эти сведения считали достоверными.

Уравнение (2.1). Как уже отмечалось (см. раздел 2.6), его применение для оценки СЭО приводит к величинам, постоянно отличающимся от принятых за достоверные (табл. 2.27), причем в сторону в данном случае более отрицательных величин. Данные табл. 2.27 использованы для корректировки величины константы в (2.1), и получено уравнение

$$\Delta H^0_{298}(ox) \simeq (-16{,}0485 \pm 5{,}145)m_0, \text{ кДж/моль}. \qquad (2.104)$$

Таблица 2.26

Стандартные энтальпии образования 14 двойных оксидов в $Sro—Bi_2O_3$-системе

Оксид	Экспериментальные данные [148]		Откорректированные по ЭПЛА и принятые за достоверные величины	
	$H^0_{at}(f)$, кДж/г-ат или ΔH_r	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль	$H^0_{at}(f)$, кДж/г-ат	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль
$Sr_6Bi_2O_9$	–31,8	–540,6	–5,067	–86,14
$Sr_3Bi_2O_6$	–9,5	–104,5	–8,864	–97,50
$Sr_2Bi_2O_5$	–12,8	–115,2	–11,800	–106,20
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	–9,7	–882,7	–11,0	–1001,0
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	–9,4	–441,8	–8,155	–383,28
$SrBi_4O_7$	–4,8	–57,6	–5,890	–70,68
$Sr_2Bi_6O_{11}$	—	—	–7,062	–434,45
$SrBi_2O_4$	—	—	–8,845	–61,92
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	—	—	–10,882	–446,16
$Sr_8Bi_2O_{11}$	—	—	–3,935	–82,63
$Sr_5Bi_6O_{14}$	—	—	–11,057	–232,20
$Sr_6Bi_2O_{11}$	—	—	–5,067*	–86,14*
$Sr_6Bi_4O_{15}$	—	—	–8,860*	–194,92*
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	—	—	–8,010*	–360,45*

Оксид	δ, %. Различие между откорректированными и экспериментальными данными [148]	ΔH^0_{298}, кДж/моль		δ, %
		Принятые за достоверные	На основе экспериментальных данных [148]	
$Sr_6Bi_2O_9$	+84,1	–4207,44	–4668,0	+9,9
$Sr_3Bi_2O_6$	+6,70	–2443,40	–2470,0	+1,1
$Sr_2Bi_2O_5$	+7,8	–1860,30	–1885,2	+1,3
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	–13,4	–17928,90	–17968,0	+0,2
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	+13,2	–7927,58	–81320	+2,5
$SrBi_4O_7$	–22,9	–1803,48	–1797,0	–0,4
$Sr_2Bi_6O_{11}$	—	–3029,55	—	—
$SrBi_2O_4$	—	–1224,22	—	—
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	—	–8033,6	—	—
$Sr_8Bi_2O_{11}$	—	–5387,53	—	—
$Sr_5Bi_6O_{14}$	—	–4902,10	—	—
$Sr_6Bi_2O_{11}$	—	–4391,44	—	—
$Sr_6Bi_4O_{15}$	—	–5162,72	—	—
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	—	–19201,15	—	—

* Рассчитано по (2.102) и (2.103).

Таблица 2.27

Данные для коррекции величины K в уравнении (2.1) (по [14])

Оксид	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль		δ, %	$\Delta H^0_{298}(ox)$, кДж/моль, по (2.104)	δ, % (по сравнению с ЭПЛА)
	По (2.1)	По ЭПЛА			
$Sr_6Bi_2O_9$	–263,5	–86,14	–205,9	–144,4	–67,7
$Sr_3Bi_2O_6$	–175,6	–97,50	–80,1	–96,3	+1,2
$Sr_2Bi_2O_5$	–146,4	–106,20	–37,8	–80,2	+24,4
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	–1494,0	–1001,0	–49,2	–818,2	+18,2
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	–790,4	–383,28	–106,2	–433,3	–13,0
$SrBi_4O_7$	–204,9	–70,68	–189,9	–112,3	–58,9
$Sr_2Bi_6O_{11}$	–322,0	–134,45	–139,5	–176,5	–31,3
$SrBi_2O_4$	–117,1	–61,92	–89,1	–64,2	–3,7
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	–673,3	–446,16	–50,9	–369,1	+17,3
$Sr_8Bi_2O_{11}$	–322,0	–82,63	–289,7	–176,5	–113,6
$Sr_5Bi_6O_{14}$	–409,8	–232,20	–76,5	–224,7	–3,2
	Σ = – 4929,0	Σ = –2702,16	$\bar{\delta}$ = –119,5		$\bar{\delta}$ = ± 32,0

Таблица 2.28

Стандартные энтропии сложных оксидов в системе SrO—Bi_2O_3

Оксид	S^0_{298}, Дж/(K · моль)			$\bar{S}^0_{298}$, Дж/(K · моль)
	Аддитивное сложение	По [153]	По [154]	
$Sr_6Bi_2O_9$	482,230	461,780	468,900	471,000
$Sr_3Bi_2O_6$	316,000	309,810	304,800	310,200
$Sr_2Bi_2O_5$	260,580	258,930	250,100	256,500
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	2644,74	2644,080	2532,300	2607,000
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	1380,770	1403,290	1313,100	1365,700
$SrBi_4O_7$	354,930	364,190	336,100	351,700
$Sr_2Bi_6O_{11}$	560,095	572,030	531,500	554,500
$SrBi_2O_4$	205,169	207,800	195,400	202,800
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	1192,08	1192,57	1141,100	1175,300
$Sr_8Bi_2O_{11}$	593,050	562,820	578,300	578,100
$Sr_5Bi_6O_{14}$	704,400	700,200	695,600	700,000
$Sr_6Bi_2O_{11}$	482,230	461,780	468,900	471,000
$Sr_6Bi_4O_{15}$	632,000	619,620	609,600	620,400
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	2321,187	2321,000	2297,700	2332,300

Анализ применения уравнения (2.104) (см. табл. 2.27) приводит к заключению, что его можно использовать только для предварительных оценок СЭО (разброс величин составляет ±32 %).

Для $Sr_6Bi_2O_{11}$, $Sr_6Bi_4O_{15}$ и $Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$. На первой стадии по уравнениям (2.102) и (2.103) находили величины $\Delta H^0_{298}(ox)(Sr_xBi_{zy}O_{x+3y})$. Затем рассчитывали ΔH^0_{298} $(Sr_xBi_{zy}O_{x+3y})$. После этого с учетом реакции (2.101) определяли $\Delta H^0_{298}(Sr_xBi_{zy}O_{x+3y+n_0})$. Парциальную молярную энтальпию присоединения молекулы кислорода ($\Delta H^{-}_{O_2}$) принимали равной –184 кДж/моль O_2 [152].

Поясним процедуру на примере определения $\Delta H^0_{298}(Sr_6Bi_2O_{11})$. Для $Sr_xBi_{2y}O_{x+3y}$, что соответствует составу $Sr_6Bi_2O_9$,

$$\tilde{H}^0_{at} = x(SrO)[\Delta H^0_{298}(SrO)]/n_{SrO} +$$
$$+ x(Bi_2O_3)[\Delta H^0_{298}(Bi_2O_3)]/n_{Bi_2O_3} =$$
$$= (6/7)(-591{,}8)/2 + (1/7)(-570{,}5)/5 = -269{,}92 \text{ кДж/(г-атом)};$$

согласно уравнению (2.102),

$$H^0_{at}(f) = -57{,}6746 - 0{,}1949\ (-269{,}92) = -5{,}067 \text{ кДж/г-атом};$$
$$\Delta H^0_{298}(ox) = H^0_{at}(f)_j \cdot n_j = -5{,}067 \times 17 = -86{,}14 \text{ кДж/моль}.$$

По известному уравнению $\Delta H^0_{298}(j) = \Sigma m_i \cdot \Delta H^0_{298}(i) + \Delta H^0_{298}(ox)j$

$$\Delta H^0_{298}(Sr_6Bi_2O_9) = 6(-591{,}8) + 1(-570{,}5) + (-86{,}14) =$$
$$= -4207{,}44 \text{ кДж/моль}.$$

Для $Sr_xBi_{zy}O_{x+2y} + n_0$, согласно реакции (2.101),

$$\Delta H^0_{298}(Sr_6Bi_2O_{11}) = \Delta H^0_{298}(Sr_6Bi_2O_9) + 1 \cdot \Delta\bar{H}_{O_2} =$$
$$= -4207{,}44 + (-184{,}0) = -4391{,}44 \text{ кДж/моль}.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.26.

При оценке величин всех остальных свойств этих оксидов присутствие избыточного кислорода относительно реакции (2.100) для них не учитывали. За свойства $Sr_6Bi_2O_9$, $Sr_6Bi_4O_{15}$ и $Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$ принимали свойства, рассчитанные для $Sr_6Bi_2O_9$, $Sr_6Bi_4O_{12}$ и $Sr_{24}Bi_{14}O_{45}$ соответственно.

2.3.2. СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Использованы три метода для оценки S^0_{298}: аддитивное сложение

$$S^0_{298}(j) = \Sigma n_i \cdot S^0_{298}(i), \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}, \qquad (2.105)$$

где n_i — число молей i-го простого оксида в сложном и $S^0_{298}(i)$ — стандартная энтропия i-го простого оксида;
метод Герца, приведенный в [153], и инкрементный метод [154].

Результаты расчетов по трем методикам согласуются. Среднеарифметические величины приняты за достоверные (табл. 2.28).

Для оценки $c_p = f(T)$ в форме (2.6) по [49] использовали аддитивный метод и предложенный в [51] способ.

Результаты расчета коэффициентов a, b и c в $c_p = f(T)$ согласуются. За достоверные приняты их среднеарифметические значения (табл. 2.29).

Теплоемкость оксидов при $T > T_{ф.п}$ считали постоянной и рассчитывали по уравнению, предложенному в [54].

2.3.3. ПРИРАЩЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ $H^0_{298} - H^0_0$, ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Температуры и типы фазовых превращений для некоторых сложных оксидов определены экспериментально. Как видно из табл. 2.25, сведения различных авторов не всегда согласуются. Для $Sr_6Bi_2O_9$, $Sr_3Bi_2O_6$, $Sr_2Bi_2O_5$ и $SrBi_2O_4$ мы приняли как достоверные данные [150]. Для $Sr_5Bi_6O_{14}$, согласно [149], при 1213 К наблюдается плавление без разложения.

Для оценки $T_{ф.п}$ сложных веществ в [77] использовано эмпирическое уравнение (2.17):

$$T_{ф.п} \approx \bar{K} \cdot \Sigma x(i) \cdot T_{пл}(i),$$

где $x(i)$ — мольная доля i-го простого вещества (оксида) в сложном и $T_{пл}(i)$ — температура его плавления/разложения, а $\bar{K}$ — эмпирический корреляционный коэффициент для группы родственных веществ и одинаковых типов фазовых превращений.

При анализе $T_{ф.п}$ оксидов в YBaCuO-системе [70] определено, что $\bar{K}_{КП} \approx 0{,}94 \pm 0{,}03$; $\bar{K}_{ИП} \approx 0{,}6973 \pm 0{,}006$ и $\bar{K}_{РКС} \approx 0{,}582 \pm 0{,}05$.

Таблица 2.29

Коэффициенты зависимости $c_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ (Дж/(К · моль) для сложных оксидов в $SrO—Bi_2O_3$-системе

Оксид	Аддитивный метод			По [51]		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
$Sr_6Bi_2O_9$	407,8	65,1	38,9	391,0	71,6	25,0
$Sr_3Bi_2O_6$	255,6	49,3	19,4	253,0	44,4	17,9
$Sr_2Bi_2O_5$	204,9	44,0	13,0	207,0	35,5	15,7
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	2051,2	462,9	116,7	2093,1	359,2	162,6
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	1028,6	256,8	38,9	1081,0	177,3	89,8
$SrBi_4O_7$	257,6	72,2	6,5	276,0	45,2	24,3
$Sr_2Bi_6O_{11}$	411,8	110,9	13,0	437,0	70,2	37,0
$SrBi_2O_4$	150,6	38,7	6,5	161,0	27,0	13,3
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	923,2	209,4	51,9	443,0	161,8	73,5
$Sr_8Bi_2O_{11}$	509,3	75,6	51,9	483,0	90,2	30,0
$Sr_5Bi_6O_{14}$	556,7	126,7	32,4	575,0	98,4	44,5
$Sr_6Bi_2O_{11}$	407,8	65,1	38,9	391,0	71,6	25,0
$Sr_6Bi_4O_{15}$	511,3	98,5	38,9	506,0	88,7	35,8
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	1940,4	360,7	155,6	1907,0	334,8	131,5

Оксид	Средние величины коэффициентов		
	a	*b*	c
$Sr_6Bi_2O_9$	399,4	68,3	32,0
$Sr_3Bi_2O_6$	254,4	46,8	18,6
$Sr_2Bi_2O_5$	206,0	39,8	14,3
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	2072,1	411,0	139,7
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	1054,8	221,5	64,4
$SrBi_4O_7$	266,8	58,7	15,4
$Sr_2Bi_6O_{11}$	424,4	90,5	25,0
$SrBi_2O_4$	157,6	32,9	9,9
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	933,1	185,6	62,7
$Sr_8Bi_2O_{11}$	496,2	82,9	40,9
$Sr_5Bi_6O_{14}$	565,9	112,6	38,4
$Sr_6Bi_2O_{11}$	399,4	58,3	32,0
$Sr_6Bi_4O_{15}$	508,7	93,6	37,4
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	1925,4	347,8	143,5

где КП, ИП и РКС — конгруэнтное, инконгруэнтное плавление и разложение в кристаллическом состоянии соответственно.

$T_{ф.п}$, рассчитанные по (2.17) с $\bar{K}_i$ по [70] (табл. 2.30), показывают, что для $Sr_6Bi_2O_9$, $Sr_3Bi_2O_6$, $Sr_2Bi_2O_5$, $SrBi_2O_4$ расчетные $T_{ф.п}$ согласуются с экспериментом со средней погрешностью + 14,5 %. Для $Sr_5Bi_6O_{14}$ допущение о конгруэнтном плавлении приводит к погрешности + 62,6 %. Нам представляется, что в [149] тип фазового превращения определен не совсем корректно и $Sr_5Bi_6O_{14}$ плавится с разложением. Принимая это заключение, получим, что различие расчетного и экспериментального значений $T_{ф.п}$ составит + 20,6 %, а для всех пяти фаз среднее отклонение имеет величину +15,7 % (табл. 2.30). С учетом этой величины для сложных оксидов $SrO—Bi_2O_3$-системы предложены следующие корреляционные коэффициенты в уравнении (2.17):

$$\bar{K}_{КП} \approx 0{,}79242;\ \bar{K}_{ИП} \approx 0{,}58782 \text{ и } \bar{K}_{РКС} \approx 0{,}49063.$$

Как видно из табл. 2.30, при использовании этих коэффициентов среднее расхождение расчетных и экспериментальных данных составляет ± 6,2 %.

Для всех сложных оксидов, кроме перечисленных в табл. 2.25, принято, что они при нагревании разлагаются в кристаллическом состоянии. При уточнении фазовой диаграммы $SrO—Bi_2O_3$ возможны коррекции в температурах и типах фазовых превращений.

Оценку теплот фазовых превращений проводили с использованием приближенных уравнений (2.58)—(2.61), изменение энтропии при фазовых переходах — по уравнению (2.62).

Рассчитанные свойства для реальных и гипотетических 14 двойных оксидов в системе $SrO—Bi_2O_3$ приведены в табл. 2.31.

Достоверность определения различных свойств неодинакова. Величины S^0_{298}, $H^0_{298}–H^0_0$ и $c_p(T)$ оценены достаточно корректно. Стандартные энтальпии образования рассчитаны на основе экспериментальных данных только одного исследования [148] и в дальнейшем могут быть уточнены. Сведения о температурах и теплотах фазовых превращений, теплоемкости продуктов фазовых превращений при $T > T_{ф.п}$ имеют оценочный характер и нуждаются в серьезной экспериментальной проверке.

Следует отметить, что ревизия экспериментальных данных о ΔH^0_{298} оксидов [148] с применением ЭПЛА показала, что, за исключением данных для состава, который мы принимали за фазу

Таблица 2.30

Температуры и типы фазовых превращений для некоторых сложных оксидов в системе $SrO—Bi_2O_3$

Оксид	$T_{ф.п}$ (К) и его тип по опытам	$T_{ф.п}$ (К) по K_i [70]	δ, %	$T_{ф.п}$ (К) по K_i данной работы	δ, %
$Sr_6Bi_2O_9$	1238, РКС [150]	1439, РКС	+16,2	1304, РКС	+5,3
$Sr_3Bi_2O_6$	1483, ИП [150]	1603, ИП	+8,1	1439, ИП	–3,0
$Sr_2Bi_2O_5$	1213, ИП [150]	1510, ИП	+24,5	1343, ИП	+10,7
$SrBi_2O_4$	1213, ИП [150]	1322, ИП	+9,0	1151, ИП	–5,1
$Sr_5Bi_6O_{14}$	1213, КП [149]	(1972, Кп) 1463, ИП	(+62,6) +20,6	1295, ИП	–6,8
			$\bar{\delta}$ = ± 15,7		$\bar{\delta}$ = ± 6,2

$Sr_6Bi_2O_9$, для пяти остальных двойных оксидов стандартные энтальпии образования определены, по нашему мнению, корректно. Представляется также, что для фазы $Sr_5Bi_6O_{14}$ при нагревании осуществляется плавление с разложением, а не конгруэнтное плавление, как это указано в [149].

2.4. НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ВЫПОЛНЕННЫЕ МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСЧЕТНЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

В этом разделе мы не будем подробно описывать и анализировать методики расчета свойств отдельных веществ или их групп, как это сделано ранее. Цель приведенных примеров — показать, что использование расчетных свойств веществ позволяет вести разнообразные исследования прогнозного теоретического и прикладного характера при выполнении компьютерных экспериментов.

2.4.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СОСТАВ И СТРУКТУРА РАСПЛАВОВ Fe—Si [156, 158]

С использованием методологии термодинамического моделирования [103] и модели идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) [159], а также откорректированных и рассчи-

Таблица 2.31

Рассчитанные термохимические свойства для 14 реальных и возможных оксидов в $SrO—Bi_2O_3$-системе

Оксид	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(К · моль)	$H^0_{298}–H^0_0$, Дж/моль	$T_{ф.п}$, К	$\Delta H_{ф.п}$, к Дж/моль
$Sr_6Bi_2O_9$	–4207,4	471,0	68900	1238	261,7
$Sr_3Bi_2O_6$	–2443,4	310,2	45065	1483	199,9
$Sr_2Bi_2O_5$	–1860,3	265,5	37110	1213	132,5
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	–17928,9	2607,0	376330	1076	1099,5
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	–7927,6	1365,7	196020	922	516,7
$SrBi_4O_7$	–1803,5	351,7	50310	800	113,5
$Sr_2Bi_6O_{11}$	–3029,6	554,5	79450	864	194,9
$SrBi_2O_4$	–1224,2	202,8	29140	1213	101,5
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	–8033,1	1175,3	169620	1070	529,8
$Sr_8Bi_2O_{11}$	–5387,5	578,1	84770	1335	350,3
$Sr_5Bi_6O_{14}$	–4902,7	700,0	101975	1213	366,6
$Sr_6Bi_2O_{11}$	–4391,4	471,0	68900	1238	261,7
$Sr_6Bi_4O_{15}$	–5162,7	620,4	90130	1200	323,4
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	–19201,2	2332,3	339290	1224	1248,4

Оксид	$c_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5T^{-2}$, Дж/(К · моль)			c_p при $T > T_{ф.п}$, Дж/(К · моль)
	a	*b*	*c*	
$Sr_6Bi_2O_9$	399,4	68,3	32,0	534,7
$Sr_3Bi_2O_6$	254,4	46,8	18,6	356,6
$Sr_2Bi_2O_5$	206,0	39,8	14,3	280,6
$Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	2072,1	411,0	139,7	2777,0
$Sr_6Bi_{14}O_{27}$	1054,8	211,5	64,4	1392,0
$SrBi_4O_7$	266,8	58,7	15,4	346,8
$Sr_2Bi_6O_{11}$	424,4	90,5	25,0	555,7
$SrBi_2O_4$	157,6	32,9	9,9	217,8
$Sr_8Bi_{10}O_{23}$	933,1	185,6	62,7	1250,0
$Sr_8Bi_2O_{11}$	496,2	82,9	40,9	670,2
$Sr_5Bi_6O_{14}$	565,9	112,6	38,4	775,4
$Sr_6Bi_2O_{11}$	399,4	68,3	32,0	534,7
$Sr_6Bi_4O_{15}$	508,7	93,6	37,4	685,8
$Sr_{24}Bi_{14}O_{52}$	1925,4	347,8	143,5	2594,0

танных термохимических свойств FeSi, $FeSi_2$ Fe_3Si, Fe_5Si_3 (табл. 2.32) предложена расчетная методология для определения активностей, парциальных и интегральных характеристик металлических систем сильным взаимодействием компонентов (рис. 2.5). Результаты моделирования, как видно из рис. 2.5, согласуются с экспериментом [160—163].

Для определения интегральных избыточных характеристик раствора предложен удобный метод, позволяющий использовать первичные результаты термодинамического моделирования с применением пакета АСТРА, где вместе с данными о равновесном составе системы рассчитываются полные энтальпия (I) и энтропия (S) моделируемой системы. Это позволяет рассчитать для растворов:

$$\Delta\bar{H}_T = J(\text{ИРПВ}) - J(\text{ИР}),$$
$$\Delta\bar{S}_T = S(\text{ИРПВ}) - S(\text{ИР}), \qquad (2.106)$$
$$\Delta\bar{G}_T = \Delta\bar{H}_T - T \cdot \Delta\bar{S}_T,$$

где ИРПВ и ИР — соответственно идеальный раствор продуктов взаимодействия и идеальный во всем интервале концентраций (совершенный) раствор железа и кремния. Результаты сравнения характеристик, рассчитанных традиционным образом и по уравнениям (2.106), приведены в табл. 2.33.

Полученные с использованием свойств металлидов Fe_xSi_y (см. табл. 2.32) и модели ИРПВ [159] данные о составе расплавов Fe—Si (рис. 2.6) позволили оценить их структурные особенности.

Результаты исследований состава и структуры расплавов систем Fe—Si методом дифракции рентгеновского излучения [163] согласуются с полученными нами. В частности, статистическое (хаотическое) распределение атомов, т. е. отсутствие в расплавах ассоциатов [Fe_xSi_y], не позволяет объяснить кривые интенсивности рассеяния. Для расплава моносилицида железа при 1703 и 1973 К в [163] предполагаются составы соответственно 0,9 [FeSi] + 0,1[Fe и Si] и 0,85[FeSi] + 0,15[Fe и Si], что приводит к согласованию с экспериментом. По нашим данным, при 1873—2003 К концентрация “свободных” железа и кремния равна 0,146—0,15, суммарная концентрация ассоциатов 0,854—0,85, причем концентрация [FeSi] равна 0,7725—0,7451.

Для расплава, соответствующего составу бисилицида железа, при 1973 К в [163] удовлетворительное согласование с экспери-

Таблица 2.32

Термохимические свойства металлидов системы Fe—Si (H, ккал/моль, S и c_p, кал/(К · моль))

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$	S^0_{298}	$H^0_{298} - H^0_0$	$T_{ф.п}$, К	$\Delta H_{ф.п}$	$c_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2}$			c_{pl}
						a	b	c	
FeSi	19,2	11,0	1,940	1683	16,400	*10,59*	*3,59*	*0,195*	19,06
$FeSi_2$	19,4	13,3	2,400	1238	25,700	14,56	4,11	—	20,49
Fe_3Si	22,4	24,8	4,120	1538	13,620	17,04	20,88	0,035	49,82
Fe_5Si_3	58,4	50,1	8,260	1373	4,690	42,14	21,22	0,98	72,09

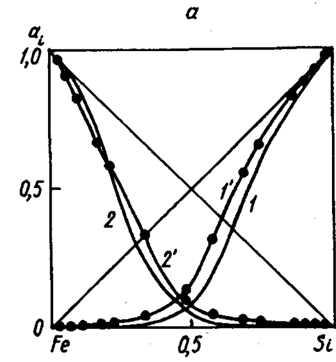
Примечание. Подробности об известных из литературы, рассчитанных нами свойствах, а также использованных методах оценки приведены в [156].

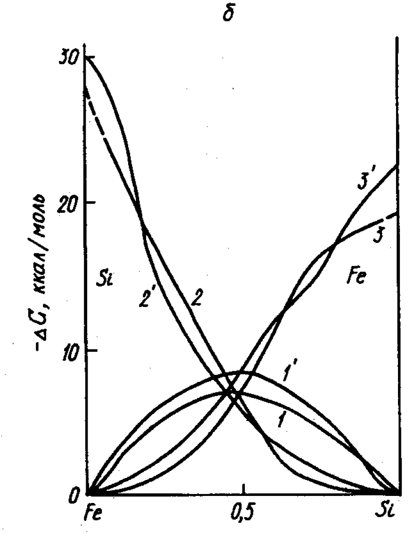
Таблица 2.33

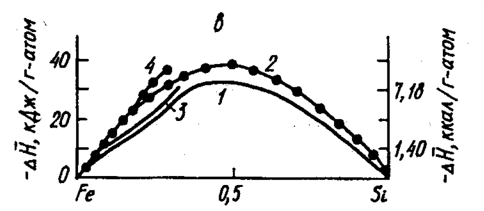
Избыточные интегральные энергии Гиббса ($-\Delta\bar{G}$, кал/г-атом) для раствора Fe—Si при 1873 К, вычисленные традиционным путем* и по (2.106)

N_{Si}	*	(2.106)	δ, %
0,095	2307,5	2437,1	5,6
0,181	4118,0	4044,6	1,8
0,256	5345,7	5309,8	0,7
0,332	6223,9	6104,5	1,9
0,399	6710,0	6571,1	2,1
0,46	6913,7	6772,2	2,0
0,501	6905,9	6769,5	2,0
0,57	6608,9	—	—
0,665	5642,9	5521,6	2,1
0,749	4461,6	4365,6	2,1
0,787	3851,2	3773,3	2,0
0,823	3266,1	3188,4	2,4
0,888	2106,4	2058,9	2,3
0,947	982,8	993,0	1,1

*$\Delta\bar{G}_T = R \cdot T(N_{Fe}\ln\gamma_{Fe} + N_{Si}\ln\gamma_{Si})$, где N_i — мольная доля и γ_i — коэффициент активности i-го компонента.







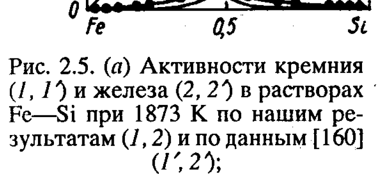
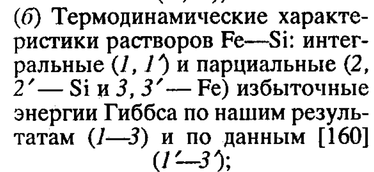



Рис. 2.5. (*а*) Активности кремния (*1, 1'*) и железа (*2, 2'*) в растворах Fe—Si при 1873 К по нашим результатам (*1, 2*) и по данным [160] (*1', 2'*);

(*б*) Термодинамические характеристики растворов Fe—Si: интегральные (*1, 1'*) и парциальные (*2, 2'* — Si и *3, 3'* — Fe) избыточные энергии Гиббса по нашим результатам (*1—3*) и по данным [160] (*1'—3'*);

(*в*) Энтальпии образования растворов Fe—Si: *1, 2* — расчет и эксперимент [162] при 1973 К; *3, 4* — расчет и эксперимент [161] при 1873 К

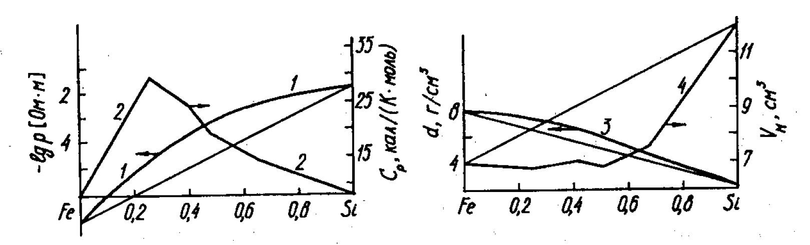


Рис. 2.6. Некоторые аддитивные свойства сплавов в системе Fe—Si, рассчитанные с использованием уравнения (2.107).

ρ — сопротивление сплавов, быстрозакаленных от 1873 К до комнатной температуры (*1*); C_p — теплоемкость сплавов при 1873 К (*2*); d и V_M — плотности и мольные объемы сплавов, быстрозакаленных от 1873 К до комнатной температуры (*3* и *4* соответственно). Необходимые дополнительные сведения взяты из [164, 165]

ментом достигается при допущении существования в расплаве ~ 50 % группировок [FeSi] и остальных атомов, распределенных хаотично. По результатам моделирования, при 1873—2003 K концентрация [FeSi] составляет 44,8—44,6 %, суммарная концентрация других ассоциатов ~8,8 %, остальная часть атомов распределена хаотично.

Для расплава, соответствующего составу Fe_3Si, при 1573—1773 K, по [163], приблизительный состав 0,5[FeSi] + 0,5[Fe]. По нашим данным, при 1873 K сумма [Fe] и [Si] равна 0,4547; причем 99,1 % в ней составляет [Fe]. Сумма остальных ассоциатов равна 0,5453 (42,5 % [FeSi] и 54,7 % [Fe_3Si]).

По-видимому, для расплавов с сильным взаимодействием компонентов предложенная методология может быть использована при интерпретации и прогнозировании результатов экспериментальных исследований состава и структуры.

Данные о мольнодолевом составе растворов могут быть применены для оценки различных аддитивных свойств этих растворов (плотности, мольных объемов, вязкости, электропроводности, теплоемкости и т. д.) по зависимости:

$$\overline{Pr} \approx \Sigma N[j] Pr[j], \quad (2.107)$$

где $\overline{Pr}$ — аддитивное свойство раствора и $Pr[j]$ — свойство j-й составляющей раствора.

Пример такой оценки представлен на рис. 2.6.

2.4.2. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ Cu_2O_3 [166]

Согласно информации в [10, 167, 168], в системе Cu—O сексвиоксид меди существует. Приводятся данные о методах его получения, взаимодействии с гидрооксидами щелочных металлов, соляной кислотой [167]. По [10, 167], Cu_2O_3 разлагается при ~ 100 °C с образованием CuO и кислорода.

Экспериментальных данных о его структуре и термохимических свойствах нами не обнаружено. Известная нам информация получена расчетным путем.

Впервые основные свойства Cu_2O_3 оценены в [169], однако некоторые из них, в частности стандартная энтальпия образования, были рассчитаны недостаточно корректно. Затем в ряде работ [104, 105, 170] сделана ревизия данных [169] и оценена СЭО для Cu_2O_3.

Многие исследователи склонны полагать (см., например, [171, 172]), что Cu_2O_3 в системе Cu—O не образуется как отдельная стабильная фаза. В то же время возможность существования меди в степени окисления +3 в различных сложных оксидах [173] и сверхпроводящих фазах [31] сомнениям не подвергается.

Явный недостаток экспериментальной информации о свойствах и поведении Cu_2O_3 позволяет считать, что вопрос о возможности существования и стабильности этого оксида остается открытым.

Нами сделана попытка внести некоторую ясность в данную проблему, используя новые расчетные свойства Cu_2O_3 [104] и полученные в [166] результаты (табл. 2.34), при выполнении равновесных компьютерных экспериментов.

Моделирование различных вариантов синтеза Cu_2O_3 из меди Cu_2O, CuO и кислорода при общем давлении в системе 0,098066 МПа (1 атм) показали, что Cu_2O_3 существует при $T < 400$ K. Для уточнения температуры и определения ΔH разложения выполнено моделирование в интервале 100—400 K с шагом по температуре, равным 5° (рис. 2.7). По методике, описанной в [174], характеристики разложения

$$Cu_2O_3\,(cr) \rightarrow CuO(cr) + O_2 \quad (2.108)$$

оценены равными: $T = 350$ K и $\Delta H = 31{,}1$ кДж/моль.

Зависимость области существования Cu_2O_3 в кислороде от давления показана на рис. 2.8, влияние изменения парциального давления кислорода в смеси (O_2 + Ar) при общем атмосферном давлении на фазовую диаграмму — на рис. 2.9. Для области сосуществования смеси фаз Cu_2O_3 и CuO по сечениям 1—8 (см. рис. 2.9) соотношение количеств фаз можно оценить из рис. 2.10.

Таким образом, полученная информация подтверждает данные [10, 167, 168] о возможности существования Cu_2O_3. Температуры разложения сексвиоксида меди, по данным нашей работы (350 K), согласуются с приведенными в [10, 167] (~ 373 K).

2.4.3. ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦА ИЗ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ (ОТХОДОВ) В РАСПЛАВЛЕННЫХ КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ [175]

Существующие способы переработки вторичного свинцового сырья (отходов) не позволяют извлечь свинец в виде металла вы-

Таблица 2.34

Рассчитанные термохимические свойства для Cu_2O_3

ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(К · моль)	$H^0_{298} - H^0_0$, кДж/моль	$c_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2}$, Дж/(К · моль)		
			a	*b*	*c*
–355	100 ± 11,7	16,555	115,06	15,795	15,55

Таблица 2.35

Извлечение свинца в металлическую фазу по данным термодинамического моделирования

Номер опыта	Исходная система $(Na + K)_2CO_3 + Ar +$	Извлечение металлического свинца (%) при *T*, К							
		800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
1	$+PbO + C$	100	100	99	98	97,5	92,5	89,5	70,0
2	$+PbCl_2 + C$	99	99	99	99	98	96,5	86	58
3	$+PbS$	5	16	40	73	89	90	80	57
4	$+PbS + C$	30	65	90	97	97	94	86	62
5	$+ PdSO_4 + C$	30	40	46	70	81	81	69	35
6	$+ PbO + PbCl_2 + PbS$	74	80	82	90	89	86	74	50
7	$+ PbO + PbCl_2 + PbS + C$	68	87	95	99	97	96	87	65

Таблица 2.36

Расчетное и экспериментальное извлечение свинца в металлическую фазу

Номер опыта	Исходная система $(Na + K)_2CO_3 + Ar +$	Извлечение металлического свинца, %		*T*, К	Примечания
		Опыт	Расчет		
1	$+PbO$	89	100	1073	Восстановитель — материал тигля (силицированный графит). Время — 30 мин
2	$+PbO$	100	100	1173	Восстановитель — материал тигля (силицированный графит). Время — 2 ч
3	$+PbO + PbCl_2 + PbS$	92	97	1173	Восстановитель — угольный стержень
4	$+PbO + PbO_2$	99,95	100	1079	Восстановитель — древесный уголь
5	$+PbO + PbO_2$	99,6	100	1103	Восстановитель — твердый углерод

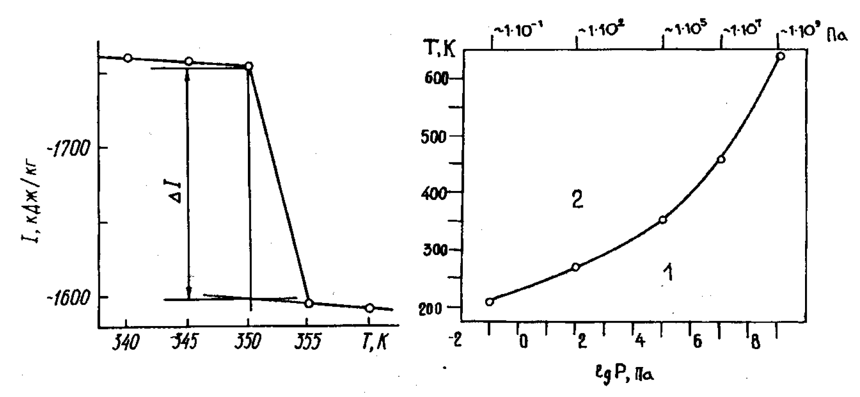


Рис. 2.7. Зависимость изменения полной энтальпии (I) в исходной системе $Cu_2O_3 + O_2$ от температуры при P = 0,098066 МПа

Рис. 2.8. Зависимость температурной области существования Cu_2O_3 (*1*) и CuO (*2*) от давления кислорода в исходной системе $Cu_2O_3 + O_2$

ше 80—85 % [176] и не обеспечивают, следовательно, полное и экологически приемлемое решение проблемы.

Одним из новых и эффективных методов экстракции свинца из его отходов может быть переработка последних в расплавах солей, в частности в расплавленных карбонатных средах [177, 178].

Нами для изучения возможности переработки смешанных свинецсодержащих отходов (PbO, PbO_2, $PbCl_2$, PbS, $PbSO_4$) использованы возможности компьютерного эксперимента (методология моделирования, БД АСТРА. BAS и АСТРА. OW N, пакет АСТРА-4 [103] и модель ИРПВ). С применением различных расчетных методов для ряда возможных продуктов взаимодействия были рассчитаны термохимические свойства, в частности, для конденсированных $PbCO_3$, $PbSO_4$, Na_2SO_3, K_2SO_3 и др. Рассчитанные термодинамические функции этих веществ введены в БД АСТРА. OWN, и с их участием выполнены необходимые расчеты.

Показана принципиальная возможность высокого извлечения свинца в металлический раствор (табл. 2. 35), и обнаружено согласование расчетных результатов с экспериментальными данными, полученными в условиях, близких к равновесным

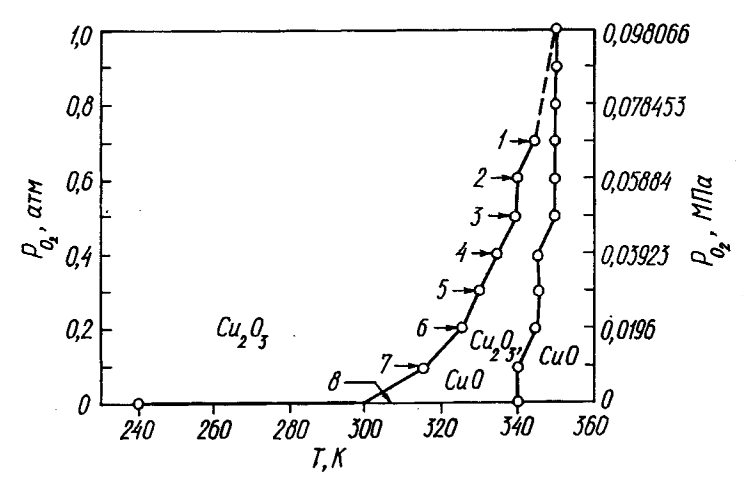


Рис. 2.9. Области существования и сосуществования Cu_2O_3 и CuO в зависимости от температуры при различном парциальном давлении кислорода в смесях O_2 + Ar ($P_{общ}$ = 0,098066 МПа)

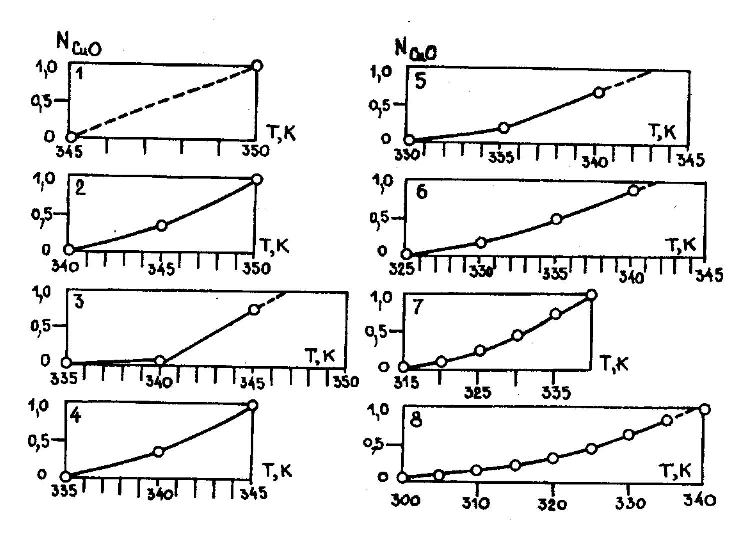


Рис. 2.10. Изменение мольной доли CuO в смеси фаз Cu_2O_3 + CuO в зависимости от температуры по сечениям *1—8* рис. 2.9

(табл. 2.36). С учетом этих данных, последующих компьютерных и натурных уточняющих экспериментов создана экологически безопасная, ресурсо- и энергосберегающая технология переработки сложных свинецсодержащих отходов для Верхнейвинского завода (Свердловская область).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1—4. М.: Наука, 1978—1982.
2. Медведев В. А., Бергман Г. А., Гурвич Л. В. и др. Термические константы веществ. Вып. 1—10 / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд. ВИНИТИ, 1965—1981.
3. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А. П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
4. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975.
5. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Химия, 1972.
6. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических веществ. Справочник. М.: Химия, 1968.
7. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
8. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н. П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976.
9. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977.
10. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
11. Новоселова А. В., Лазарев В. Б., Медведев З. С. и др. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. М.: Наука, 1978.
12. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Виксман Г. Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1979.
13. Аббасов А. С. Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ. Баку: ЭЛМ, 1981.
14. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986.
15. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Металлургия, 1988.
16. Серебрякова Т. И., Иеронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991.
17. Лебедев В. А., Кобер В. И., Ямщиков Л. Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Справочник. Челябинск: Металлургия, 1989.
18. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1975.
19. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980.

20. Турчанин А. Г., Турчанин М. А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. М.: Металлургия, 1991.
21. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982.
22. Barin I., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer Verlag, 1973.
23. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. L.: Butterworths, 1974.
24. Yokokawa H. // Spec. Issue J. Nat. Chem. Labor. Industry. 1988. V. 83. P. 27—123.
25. JANAF Thermochemical Tables. NSRDS-NBS37. Washington: Government Printing Office, 1971.
26. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: ГНТИ, 1962. Т. 1, 2.
27. Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНИТИ / Под ред. И. В. Агеева. 1955—1985. Вып. 1—28.; Под ред. Л. А. Петровой. 1986—1989. Вып. 29—34.
28. Коршунов Б. Т., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: Металлургия, 1979.
29. Торопов И. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева И. И. Диаграммы состояний силикатных систем. Справочник. М.: Наука, 1965.
30. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Ф. Я. Галахова. Л.: Наука, 1987. Вып. 5, ч. 3.
31. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Фотиев В. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Екатеринбург: УрО РАН, 1994.
32. Справочник по плавкости солевых систем. Под ред. И. К. Воскресенской М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1, 2.
33. Лазарев В. Б., Киш З. З., Переш Е. Ю., Семрад Е. Е. Сложные халькогениды в системах A^{I}—B^{III}—C^{VI}. М.: Металлургия, 1993.
34. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.
35. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979.
36. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990.
37. Гурвич Л. В., Караченцев Г. В., Кондратьев В. И. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
38. Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М.: ИЛ, 1955.
39. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: ИЛ, 1963. Т. 1, 2.
40. Фролов В. В. Общая химия. М.: Высш. шк., 1979.
41. Угай А. Я. Общая химия. М.: Высш. шк., 1984.
42. Цагарейшвили Д. Ш., Бараташвили И. Б., Гвелесиани Г. Г. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 10. С. 2606—2610.
43. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986.
44. Morss L. R., Sonnenberger D. C., Thorn R. J. // Inorg. Chem. 1988. V. 27, N 12. P. 2106—2110.

45. Гавричев К. С., Горбунов В. Е., Коновалова И. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 2. С. 323—354.
46. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
47. Debye P. // Ann Phys. 1912. V. 39. P. 789.
48. Qiguere P. A., Boisvert M. Tables des fonction thermodynamiques de Debye. Quebec: L'Universite Laval, 1962.
49. Maier G., Kelley K. K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 52. P. 3243.
50. De Leeuw D. M., Mutsaers C. A. H. A., Langereis C. et al. // Phyica. C. 1988. V. 152. P. 39—49.
51. Цагарейшвили Д. Ш., Гвалесиани Г. Г. // Докл. АН Груз. ССР. 1965. Т. 37, № 3. С. 581—586.
52. Абашидзе Т. Д., Цагарейшвили Д. Ш. // Докл. АН Груз. ССР. 1982. Т. 8, № 1. С. 39—45.
53. Kelley K. K. // U. S. Bur. of Mines. 1934. Bull. 371.
54. Цагарейшвили Д. Ш. // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19, № 1. С. 75—79.
55. Сколис Ю. Я., Киценко С. В., Ковба М. Л., Пашин С. Ф. // Труды XII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Горький: Изд. ГГУ, 1988. С. 18.
56. Моисеев Г. К., Явойская О. В., Зайцева С. И. и др. / Деп. в ВИНИТИ. № 5283—В89. 1989. 76 с.
57. Моисеев Г. К., Явойская О. В., Зайцева С. И. и др. / Деп. в ВИНИТИ. №6806—В89. 1989. 66 с.
58. Зайцева С. И., Моисеева Г. К., Явойская О. В., Ватолин Н. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 3. С. 531—543.
59. Moiseev G. K., Zaitzeva S. I., Sestak J., Vatolin N. A. // Thermochimica Acta. 1993. V. 216. P. 301—314.
60. Зайцева С. И., Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Материалы I Межгосударственной конференции "Материаловедение ВТСП". Харьков: Изд. Института монокристаллов, 1993. Т. 1. С. 20.
61. Radhakrihnan T. S., Janaki J., Rao G. V. et al // Pramana-J. Phys. 1989. V. 32, N 5. P. L705—L713.
62. Manjini S., Gin K., Ijengar I., Ranganatham T. S. // Pros. Intern. Conf. on Superconductivity. Banglalore, 1990. P. 129.
63. Janaki I., Hariharan Y., Rao G. V. et al // Ibid. P. 130.
64. Моисеев Г. К., Зайцева С. И., Ильиных Н. И., Ватолин Н. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4, № 12. С. 2433—2442.
65. Moiseev G. K., Vatolin N. A., Zaitzeva S. I. et al // Thermochimica Acta. 1992. V. 198. P. 267—278.
66. Моисеев Г. К. / Деп. ВИНИТИ. №2845—В92. 1992. 70 с.
67. Moiseev G. K., Sestak J. // Prog. Crystal Growth and Charact. 1995. V. 30. P. 23—81.
68. Моисеев Г. К., Зайцева С. И., Ильиных Н. И., Ватолин Н. А. // Докл. РАН. 1992. Т. 326, № 4. С. 662—667.
69. Moiseev G. K., Zaitzeva S. I., Ilynych N. I. et al // Thermochimica Acta. 1993. V. 217. P. 309—316.

70. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. // Ibid. 1994. V. 237. P. 391—400.
71. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. // Ibid. P. 401—407.
72. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J. // Ibid. P. 409—419.
73. Moiseev G., Vatolin N., Stepanek B. and Sestak J. // J. Thermal Analysis. 1995. V. 43. P. 469—476.
74. Moiseev G., Vatolin N., Sestak J., Sestakova V. // Ibid. P. 447—488.
75. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Шестак Я. и др. / Оксиды: Физико-химические свойства и технология. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1995. С. 132—139.
76. Ilynych N., Zaitzeva S., Moiseev G. et al // Thermochimica Acta, 1995. V. 266. P. 285—292.
77. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К. // Деп. в ВИНИТИ. 1976. № 4435-76. Деп. 10 с.
78. Sestak J., Kamared J., Holba P. et al // Thermochimica Acta. 1991. V. 174. P. 99—114.
79. Резницкий Л. А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 7. С. 1943—1945.
80. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4, № 4. С. 765—775.
81. Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А. // Там же С. 776—782.
82. Шейнман М. С., Гурин С. А., Каменова Г. П. и др. // Труды XII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Горький: Изд. ГГУ, 1988. Ч. 1. С. 18.
83. Буш А. А., Мурашов В. А., Розанцев А. В. и др. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Свердловск, 1987. С. 20—21.
84. Shaviv R. S., Westrum E. F., Brown R. J. C. et al // J. Chem. Phys. 1990. V. 92, N 11. P. 6794—6799.
85. Junod A., Graf T., Sanzez D. et al // Physica B. 1990. V. 165/166. P. 1335—1336.
86. Бочковая Г. Ю., Волошин В. А. // Обзоры по ВТСП. 1990. № 3. С. 36—93.
87. Шарипова З. Н., Касенов Б. К. // Тезисы конференции молодых ученых Казахского гос. университета. Алма-Ата; 1990. Ч. 1. С. 164.
88. Мелихов Д. П. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, № 6. С. 1677—1683.
89. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Цагарейшвили Д. Ш. и др. // Там же. 1990. Т. 64. № 5. С. 1395—1397.
90. Yao Y. D., Chen Y. Y., Chan Y. C., Wa M. K. // Physica C. 1991. V. 185/189. P. 1407—1408.
91. Genoud J. Y., Graf T., Junod A. et al // Physica C. 1991. V. 177. P. 315—329.
92. Моисеев Г. К., Дубровина И. Н., Ватолин Н. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 2. С. 376—380.
93. Гавричев К. С., Горбунов В. Е., Полушина Л. Н. и др. // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37, № 7. С. 1583—1587.
94. Воронин Г. Ф. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 8. С. 2017—2035.
95. Verweij H. // Solid State Comm. 1988. V. 67, N 2. P. 109—112.
96. Моисеев Г. К., Зайцева С. И., Цагарейшвили Д. Ш., Ватолин Н. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техник. 1991. Т. 4, № 10. С. 1999—2011.

97. Люстерник В. Е., Пелецкий В. Э., Бакунов В. С., Болотников А. В. // Там же. 1990. Т. 3, № 9. С. 2037—2041.
98. Fisher R. A., Gordon J. E., Phyllips N. E. // J. Superconductivity. 1988. V. 1, N 3. P. 231—294.
99. Швейкин Г. П., Губанов В. А., Фотиев А. А. и др. Электронная структура и физико-химические свойства ВТСП. М.: Наука, 1990.
100. Sestak J. // Thermochimica Acta. 1989. V. 148. P. 235—248.
101. Sestak J. // Pure and Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 125—136.
102. Voronin G. F. // Ibid. P. 27—36.
103. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
104. Резницкий Л. А. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3, № 10. С. 2458—2468.
105. Резницкий Л. А. // Неорг. материалы. 1990. Т. 26, № 6. С. 1341—1342.
106. Garson F. H., Raistrick I. D., Genley D. S. et al // J. Mater. Res. 1991. V. 5. P. 885—887.
107. Резницкий Л. А. // Неорг. материалы. 1991. Т. 27, № 4. С. 872.
108. Matzkevitch N. I., Titov V. A. // Abstr. IV European Conf. Solid State Chem. Drezden, 1992. P. 382—383.
109. Zhow Zh., Navrotsky A. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 2920—2935.
110. Lampert M. F. Unpublished work // Physics Dept. Princeton Univ. 1988. (taken from Ref. 2. 109).
111. Garson F. H., Raistrick I. D. // National Institute of Standarts and Technology Spec. Publ. 1991. V. 804. P. 373—378.
112. Navrotsky A. // National Institute of Standarts and Technology Spec. Publ. 1991. V. 804. P. 379—391.
113. Пивоваров М. Н., Разуменко М. В., Шульц М. М. // Тез. XII Конф. по химической термодинамике и калориметрии. Горький: Изд-во ГГУ, 1988. Т. 1. С. 4.
114. Rian G. // Thesis of Doctor's Dissertation. Trondheim: Publ. University Trondheim, 1992. P. 213.
115. Конькова Т. С., Матюхин И. Н., Гринберг Ю. Х. и др. // XIII конф. по химической термодинамике и калориметрии. Красноярск: Изд-во Кр ГУ, 1991. Т. 1. С. 127.
116. Kale G. G. M., Jacob K. T. // Solid State Ionic. 1989. V. 34. P. 247—252.
117. Pankajavally R., Sreedharan M. // J. Mater. Sci. Letter. 1989, V. 8. P. 225. — 227.
118. Сколис Ю. Ю., Пашин С. Ф., Киценко С. В. и др. // Тез. XII конф. по химической термодинамике и калориметрии. Красноярск: Изд-во КрГУ, 1991. Т. 1. С. 62.
119. Маркушин К. Н., Петрова Ю. В., Алиханян А. С. и др. // Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38, № 12. С. 2032—2034.
120. Morrs L. R., Dorris S. E., Lindemer T. B. et al // Europ. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. P. 327—332.
121. Монаенкова А. С., Попова А. А., Зайцева И. В. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3, № 2. С. 955—961.

122. Фотиев А. А., Фотиев В. А. // Физико-химические основы синтеза и свойства сверхпроводящих материалов. Свердловск: УрО РАН, 1990. С. 146—152.
123. Fan Z., Ji C., Zhao Z. // Less-Comm. Metals. 1990. V. 161. P. 49—58.
124. Azad A. M., Sreedharan O. M. // J. Mater. Sci. Letter. 1989. V. 8. P. 67—68.
125. Zhanguo F., Chunlin J., Zhengping X. et al // Supercond. Sci. Technology. 1989. V. 2. P. 43—46.
126. Монаенкова А. С., Попова А. А., Зайцева И. В. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 8. С. 1593—1596.
127. Suzuki R. O., Okada S. O., Oishi T. et al // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 67. P. 1078—1086.
128. Simpo R., Nakamura Y. // J. Jap. Inst. Metals. 1990. V. 54. P. 549—558.
129. Tretyakov Y. D., Kaul A. R., Makuhtin N. V. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 183—189.
130. Kale G. M., Jacob K. T. // Chem Materials. 1989. V. 1. P. 515—519.
131. Azad A. M., Sreedharan O. M. // Superoond. Soi. and Teohnology. 1990. V. 3. P. 159—162.
132. Wiesner U., Ritchld M., Krabbes G. // Mater. Research Bull. 1989. V. 24. P. 1261—1266.
133. Резницкий Л. А. // Неорг. материалы. 1993. Т. 29, № 3. С. 445—446.
134. Пашин С. Ф., Сколис Ю. Ю. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 1. С. 256—258.
135. Idemoto Y., Ohyagi I., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 199. P. 207—216.
136. Lavut E. G., Chelovskaja N. Y. // J. Chem. Thermod. 1990. V. 22. P. 817—820.
137. Монаенкова А. С., Попова А. А., Зайцева И. В. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68, № 12. С. 2132—2138.
138. Мацкевич Н. И., Попова Т. Л., Титов В. А. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1342—1344.
139. Монаенкова А. С., Попова А. А., Зайцева И. В. и др. // Там же. 1994. Т. 68, № 4. С. 603—606.
140. Саныгин В. П., Шебаршнева О. В., Лазарев В. Б. // Неорг. материалы. 1994. Т. 30, № 11. С. 1461—1467.
141. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 7. С. 1355—1360.
142. Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K. // Physica C. 1994. V. 194. P. 177—186.
143. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Докл. РАН. 1995. Т. 342, № 1. С. 65—69.
144. Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттинхема и Т. Джорджа. М.: Мир, 1988.
145. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34, № 4.
146. Моисеев Г. К., Жуковский В. М., Зябликова Н. В. и др. // Оксиды. Физико-химические свойства и технология. Екатеринбург, 1995. С. 68—83.

147. Müller R., Schweizer Th., Bohac P. et al. // Physica C. 1992. V. 203. P. 299—308.
148. Idemoto Y., Shizuka K., Yasuda Y. et al. // Physica C. 1993. V. 211. P. 36—46.
149. Слободин Б. В., Остапенко Н. А., Фотиев А. А. / Неорг. материалы. 1991. Т. 27, № 5. С. 2587—2591.
150. Hwang N. M., Roth R. S., Rawn C. J. // J. Amer. Ceram Soc. 1990. V. 73, N 8. P. 2531.
151. Moiseev G. K., Sestak J., Yokokawa H. et al. // VI European Symp. on Thermal Analysis and Calorimetry. Grado (Italy), 1994.
152. Verweij H., Feiner L. F. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41, N 7. P. 4302—4412.
153. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993.
154. Кумок В. Н. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1987. С. 87—123.
155. Багдавадзе Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Цхадая Р. А., Гвелесиани Г. Г. // Изв. АН СССР. 1988. Т. 14, № 3. С. 199—209.
156. Моисеев Г. К., Ильиных Н. И., Ватолин Н. А., Зайцева С. И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 9. 1596—1600.
157. Моисеев Г. К., Ильиных Н. И., Ватолин Н. А., Зайцева С. И. // Там же. С. 1601—1603.
158. Моисеев Г. К., Ильиных Н. И., Зайцева С. И. // Высокотемпературные расплавы. Спец. выпуск. 1995. № 1. С. 125—142.
159. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Док. РАН. 1994. Т. 337, № 6. С. 775—778.
160. Цвэн-цэи С., Поляков А. Ю., Самарин А. М. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1961. Т. 1. С. 12—22.
161. Чистяков Л. С., Стомахин А. Я. Григорович К. В. // Металлы. 1993. № 4. С. 27—33.
162. Валишев М. Г. Дис. докт. хим. наук. Екатеринбург, Уральский гос. техн. университет. 1993.
163. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
164. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
165. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976.
166. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71, № 3. С. 599—604.
167. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1964. Т. 3. С. 68, 78.
168. Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия. 1990. С. 670.
169. Моисеев Г. К., Дубровина И. Н., Ватолин Н. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 2. С. 576—582.
170. Резницкий Л. А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 1. С. 265.
171. Торопов И. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А. и др. Диаграммы состояний силикатных систем. Л.: Наука, 1970.

172. Wieder H., Granderna A. W. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66, N 5/6. P. 816—820.
173. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Ф. Я. Галахова. Л.: Наука, 1987. Вып. 5, ч. 3. С. 46, 51, 55, 58, 60, 121.
174. Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Методические указания. Ч. 1. Свердловск: Изд-во УрГУ, 1989.
175. Казанцев Г. Ф., Моисеев Г. К., Барбин И. М. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. М., 1994. Т. 2. С. 461—463.
176. Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Карелов С. В. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. М.: Металлургия, 1987.
177. Барбин Н. М., Казанцев Г. Ф., Ивановский Л. Е. // Химия в интересах устойчивого развития. М., 1993. Т. 1. С. 227—232.
178. Moiseev G., Marshuk L., Vatolin N. et al. // Abstr. VIII Conference on High Temperature Materials Chemistry. April 4—9, 1994. Univ. of Vienna, 1994. P. 150.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что созданы многочисленные расчетные способы, приемы и процедуры, позволяющие без проведения экспериментов определять почти все основные термохимические характеристики газообразных и конденсированных веществ, если известна их формула. В последующем обсуждении акцент сделан на конденсированных соединениях.

(*a*) Как справедливо указывается в [21, 26, 29, 33, 45, 51, 52, 70, гл. 1], наиболее достоверные результаты могут быть получены при использовании сравнительных методов. Инкрементные способы, особенно предложенные относительно недавно [25, 36, 60, 62, 63, 87, 88, гл. 1], также достаточно точны.

Достоверные результаты определения свойств веществ, по нашему мнению, следует ожидать при совершенствовании известных и создании новых методов, основанных на фундаментальных физико-химических закономерностях. Например, в связи с периодичностью изменения свойств атомов, образующих вещество [84, гл. 1], использованием цикла Борна — Габера [85, 86, гл. 1], учетом различий в радиусах ионов при их координации в сходных по структуре соединениях [113—115, гл. 1]; при определении энергетики кристаллохимических изменений в ходе создания сложных структур из простых [72—78, гл. 1]; при применении строгих термодинамических закономерностей [50, гл. 1] и т. д.

Создание новых корректных способов неэмпирического определения свойств, а также выявление различных фундаментальных закономерностей изменения этих характеристик, как нам кажется, возможны также на базе статистической обработки больших массивов уже известных сведений [98, гл. 1; 143, гл. 2].

(*b*) Для оценки или определения каждого термохимического свойства кристаллического соединения существует свой "набор" методов, свой инструментарий, который для веществ

различной природы также неодинаков. Очевидно, что чем бо́льшим числом различных способов можно рассчитать данное свойство, тем более корректным будет результат.

Опыт нашей работы, в частности, некоторые примеры, приведенные в главе 2, позволяют считать, что для кристаллических фаз известного формульного состава уже знакомые способы позволяют корректно определить такие термохимические характеристики, как стандартные энтропию и теплоемкость, приращение энтальпии в интервале 0—298 К, температурную зависимость теплоемкости. Следовательно, нет принципиальной необходимости выполнять эмпирическое определение этих свойств веществ. Такая необходимость будет совершенно оправдана в случаях, когда исследуемые фазы имеют нестехиометрический состав.

Однако определение остальных (или других) термохимических характеристик веществ как расчетным, так и экспериментальным путем, к сожалению, не выглядит так оптимистично.

(*c*) Существующие экспериментальные возможности и приемы не позволяют получить достаточно достоверную информацию о важнейшей характеристике сложных кристаллических фаз-стандартной энтальпии образования (СЭО).

Как видно из табл. 2.19, применение в различных работах даже одинаковых (или близких) методологий и исходных образцов (проб), одинаково аттестованных по составу, приводит из-за появления систематических и случайных погрешностей к несогласованию между собой результатов определений в широких пределах.

Например, для фазы $YBa_2Cu_3O_x$ ($x \approx 7$) методика калориметрии растворения приводит к величинам $\Delta H_{298}{}^0(ox)$ от –116,8 кДж/моль [109, гл. 2] до –231,9 кДж/моль [114, гл. 2], т. е. к различию почти в два раза.

При использовании той же экспериментальной методики для других фаз системы YBaCuO получены следующие величины $\Delta H_{298}{}^0(ox)$ (в кДж/моль): для $YBa_2Cu_3O_x$ ($x \approx 6$) — от –50 [44, гл. 2] до –94,1 [110, гл. 2]; $YBa_2Cu_4O_8$ — от –121,5 [115, гл. 2] до –228,3 ± 25,9 [108, гл. 2]; для $Y_4Ba_3O_9$ — от +22,6 [115, гл. 2] до –263,5 [65, гл. 2]; для $BaCuO_2$ — от –53,2 [116, гл. 2] до – 117,8 [107, гл. 2] и т. д.

Известные методы расчета этой характеристики, описанные в разделе 1.3.5.1, примеры их применения, приведенные в разделах 2,1; 2.2.6 и 2.21, показывают, что расхождение результатов при использовании разных вариантов способов сопоставимо с имеющимися в экспериментах. Следует отметить, что, согласно нашему опыту, наиболее высокой достоверностью определений отличаются прогнозные расчеты, выполненные А. А. Резницким [72—78, гл. 1; 79, 107, 133, гл. 2], Б. К. Касеновым с соавторами [36, 68, 69, 87, гл. 1].

В целом корректное определение СЭО кристаллических фаз сложного состава целесообразно выполнять комплексными методами, сочетающими предварительные прогнозные оценки с последующим экспериментом. Для коррекции полученных результатов в ряде случаев удобно и целесообразно использовать ЭПЛА и РПЛА [98, гл. 1; 143, гл. 2].

(*d*) Рассмотрим возможности расчета других характеристик кристаллов.

Методов определения таких свойств, как температура структурного превращения и тепловой эффект превращения, мы не обнаружили. По-видимому, эти расчетные способы не созданы.

Априорное и достоверное выяснение температур и типов фазовых превращений (РКС, ИП и КП) — это пока проблема. Известные расчетные методики (см., например [47—50, 39, 33, гл. 1]), а также их применение (см. разделы 2.2.4; 2.3.3.) позволяют получать только оценочные величины. То же самое относится к определению тепловых эффектов различных фазовых превращений, хотя, если точно известны температура и тип фазового превращения, то представляется возможным при достаточно строгом термодинамическом подходе [50, гл. 1] найти характеристики превращения.

Интересно использование предложенного в [39, 48, гл. 1] подхода для групп родственных кристаллических веществ в системе, групп подобных систем или классов неорганических соединений для корректного определения отношений $T_{РКС} : T_{ИП} : T_{КП}$. Для выяснения причин, вызывающих данный тип фазового превращения, кажется перспективным исследовать энергетику связей веществ с одинаковыми типами фазовых превращений.

Подобное направление работ, по-видимому, будет полезным также для определения соотношений $\Delta H_{РКС} : \Delta H_{ИП} : \Delta H_{КП}$ ($\Delta S_{РКС} : \Delta S_{ИП} : \Delta S_{КП}$).

Термодинамические свойства веществ при $T > T_{КП}$ определяются в основном температурной зависимостью теплоемкости

жидкой фазы. Однако для подавляющего большинства неорганических расплавов эта зависимость неизвестна. Используется допущение, что теплоемкость жидкой фазы — постоянная величина, приблизительно равная теплоемкости кристалла при температуре его плавления [1—26, гл. 2]. Попытки уточнить величину теплоемкости жидкой фазы в области температуры его плавления [46, гл. 1] не решают в целом вопроса о температурной зависимости теплоемкости расплава. По-видимому, только всестороннее изучение этой проблемы для создания теоретических обоснований ее решения позволит в будущем сконструировать соответствующие расчетные приемы ее оценки.

Для веществ, плавящихся с разложением, т. е. с образованием двух жидких несмешивающихся фаз или жидкой фазы и кристаллов, температурные зависимости теплоемкостей продуктов разложения изучены в еще меньшей степени, что находит свое отражение в полном отсутствии методов оценки этих характеристик. Нужно, однако, отметить, что попытки определения теплоемкости продуктов конгруэнтного и инконгруэнтного плавления при температуре превращения ([45], гл. 1, раздел 2.2.5) показали, что не следует ожидать заметного изменения величин теплоемкости по сравнению с общепринятым допущением, что c_p при $T > T_{\text{ф. п}} \approx c_p(cr)$ при $T_{\text{ф. п}}$.

(*e*) После открытия высокотемпературной сверхпроводимости [1, гл. 3] резко вырос объем исследований их различных свойств, в том числе термохимических (см., например [2—4], гл. 3). Поскольку высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) — это сложные оксиды, содержащие медь в различной степени окисления (от +1 до +3) [5, 6, гл. 3], то они представляют собой фазы с нестехиометрическим содержанием кислорода. Это обстоятельство привело к повышенному интересу к фазам нестехиометрического состава.

Однако в настоящее время практически все расчетные методы оценки свойств ориентированы на получение необходимой информации для идеальных кристаллов. Для исправления ситуации, по нашему мнению, целесообразно применение различных моделей растворов, описывающих интервалы нестехиометрии по соответствующим элементам и дефектам кристаллов, а также учет энергетических и энтропийных характеристик "избыточных" или "недостающих" атомов по сравнению со стехиометрическим кристаллом. Такие методы только начали создаваться (см., например [103, 104]., гл. 1; 7, 8, гл. 3, раздел 2.3.1).

(*f*) Традиционным способом оценки достоверности рассчитанных величин свойств веществ является их сравнение со справочными данными, экспериментально полученными характеристиками. Несогласование между ними обычно трактуется как ошибка в расчетных величинах. Однако этот путь не всегда правильный.

Рассмотрим информацию справочного характера. Поскольку справочники обычно охватывают определенный период времени, то зачастую компилируют данные предыдущих справочных изданий и сумму сведений из текущих публикаций за интересующий период. Поэтому значительные массивы, так называемых "справочных термохимических данных", к сожалению недостаточно корректны для использования в компьютерных экспериментах. Причины этого феномена "старения" различны, но в основном связаны с тем, что свойства определены для недостаточно чистого и/или гомогенного вещества по вызывающим сомнения методикам и/или в условиях, далеких от равновесных.

Как показано ранее, даже экспериментальная информация, полученная за последние 10 лет для ВТСП разными авторами, не может считаться достоверной без дополнительных коррекций. Поэтому несогласование расчетных значений свойств с полученными в опытах следует рассматривать дифференцировано. Как указывалось выше, достоверность расчетных определений S^0_{298}, c^0_{p298}, $H^0_{298} - H^0_0$, $c_p(T)$ кристаллов достаточно высокая, ΔH^0_{298} — сравнимая с экспериментально полученной. Для T и ΔH фазовых превращений эксперименты дают, несомненно, более высокую точность.

(*g*) Для пользователей ИКС АСТРА может оказаться полезным знакомство с нашими путями формирования исходного состава системы и обеспечения достаточно достоверной термодинамической информацией при подготовке компьютерного эксперимента в нетрадиционной (пионерской) системе.

Представим общую схему (рис. 3.1) и сделаем некоторые комментарии к каждому блоку схемы.

Блок 1. В результате знакомства с содержанием доступных БД на магнитных носителях, справочной, реферативной, специальной химической литературы, учебников, текущих публикаций и т. д.

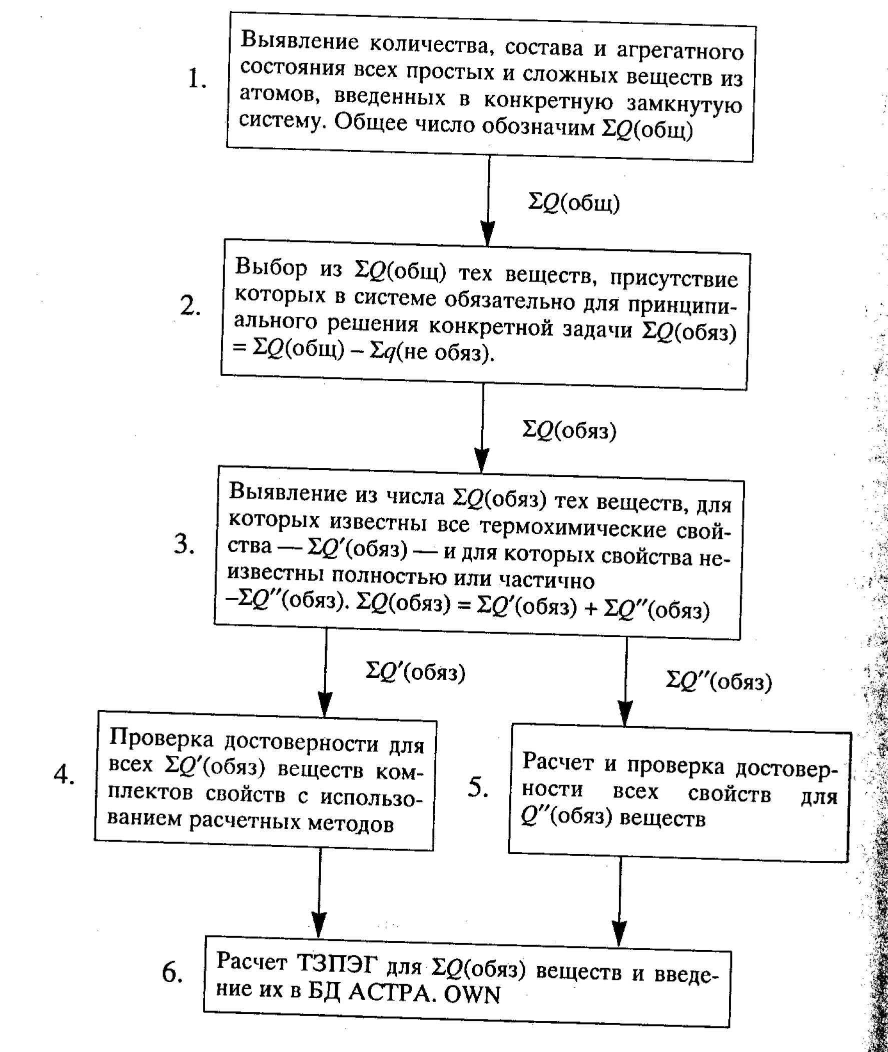


Рис. 3.1. Схема формирования состава исходных систем и обеспечения их необходимой термодинамической информацией

Блок 2. В зависимости от цели и условий поставленной задачи из системы могут быть исключены некоторые вещества Σq_i (не обяз). Например, газообразные ионы при низких температурах; ряд веществ, которые, как априорно известно, при высоких температурах не существуют как индивидуальные фазы и т. д. Однако для тех задач, где необходимо получить повышенную точность результатов справочного характера, следует выполнять условие ΣQ(общ) = ΣQ(обяз). Например, изучение термического разложения неорганических веществ, образования электронного газа и т. д.

Блок 3. Поиск в различных специализированных БД на магнитных носителях; в справочниках, содержащих описание термохимических свойств веществ; реферативных журналах и публикациях и т. д. Желательно также получить всю возможную информацию из банков данных и информационных систем, расположенных за рубежом. К сожалению, этот путь почти всегда недоступен.

Блок 4. Если мы находим необходимую информацию в других БД или справочных, а тем более в периодических изданиях, то это не значит:

(*i*), что эти сведения достоверны. Причины разные: информация получена давно, не корректировалась, так как не была востребованной; как ранее показано, даже при использовании современных методов определения ошибки также неизбежны;

(*ii*), что эти сведения согласованы с принятыми ключевыми и базовыми величинами и другими свойствами этого соединения. Только в БД ИВТАНТЕРМО свойства веществ, по-видимому, согласованы, т. е. не требуют дополнительной проверки.

Блок 5. Из опыта нашей работы выявляется целесообразность выполнения определенной последовательности расчетного вычисления свойств (кристаллическое вещество, все свойства неизвестны).

$$S^0_{298} \to H^0_{298} - H^0_0 \to c^0_{p298} \to c_p(T)cr \to T_{\text{ф. п}} \to \Delta H_{\text{ф. п}} \to \\ \to c_p \text{ при } T > T_{\text{ф. п}} \to \Delta H^0_{298}.$$

Как указывалось ранее, известные методы расчета позволяют достаточно корректно определить величи-

ны стандартной энтропии и теплоемкости, температурную зависимость теплоемкости и приращение энтальпии в интервале 0—298 К. Кроме того, поскольку эти свойства вещества взаимосвязаны, то имеется возможность их более тщательной корректировки.

Определение остальных термохимических характеристик всегда является предметом специальных исследований, предполагающим наличие у пользователя ИКС достаточно широкой физико-химической эрудиции.

Блок 6. После расчета ТЗПЭГ для вещества и введения информации в БД АСТРА. OWN, как правило, проводится несложный компьютерный эксперимент с участием этого вещества. Обычно это определение температурного интервала стабильности в заданной атмосфере для конденсированных фаз. Если в результате мы получаем, что вещество нестабильно, т. е. не существует в интервале температур в заданной атмосфере газа, а имеющаяся дополнительная информация о нем свидетельствует о его стабильности в этих условиях, то проводится новый цикл расчетов для корректирования величины его стандартной энтальпии образования.

Выскажем некоторые соображения общего характера.

1. На современном этапе представляется необходимым использование системного подхода для создания новых компьютеризированных методов определения неизвестных, ревизии и коррекции известных свойств веществ, основанных на математическом анализе больших массивов известных свойств веществ, выделенных какой-либо общностью. В качестве границ общностей могут быть выделены вещества:

— одного класса (интерметаллиды, галиды, сульфиды, нитриды, полупроводниковые соединения и т. д.);

— определенного расположения составляющих их атомов в периодической системе (один и тот же период, группа или подгруппа, диагональное сродство, вторичная периодичность и т. д.);

— одинаковой кристаллической структуры, одинаковых координационных чисел катионов и/или анионов.

Целесообразно также использование электронных, ионных, магнитных, размерных, оптических, массовых и других характеристик составляющих кристалл атомов или ионов.

Развитый аппарат прикладной математики и, что самое основное, интерес специалистов, ею занимающихся, пока, к сожалению, не находятся в сфере поиска и создания новых методов расчетных определений свойств. Специалисты по физической химии, которые в настоящее время занимаются созданием и применением таких методов, не могут в силу понятных причин использовать возможности прикладной математики и информационных технологий в достаточной мере.

2. В числе проблем, связанных с достоверностью результатов компьютерного эксперимента, одной из основных является проблема согласования термохимических свойств веществ с базовыми и ключевыми величинами и между собой.

Создание алгоритмов и программ для решения этой проблемы позволило бы, в частности, принципиально решить вопрос о корректировании всех известных массивов термодинамических данных.

3. Представляется, что на базе учреждений Уральского отделения РАН в г. Екатеринбурге имеются возможности создания справочно-информационного центра термодинамической информации УРАЛ-ТЕРМО с современной структурой и системой обмена информацией внутри страны и с зарубежными центрами для нужд Уральского региона.

Кроме библиотеки свойств, центр должен аккумулировать разнообразные пакеты программ для выполнения компьютерных экспериментов, расчета, коррекции и согласования свойств веществ.

Приведенные в главе 2 примеры использования термодинамической информации, а также почти двадцатилетний опыт ИМЕТ УрО РАН [9—11, гл. 3] свидетельствуют о научной и прикладной эффективности компьютерных экспериментов, которые должны быть обеспечены полной и качественной системой информационного обеспечения.

В приложении приведены коэффициенты полиномов ТЗПЭГ и ΔH^0_{298} – $[H^0_{298} - H^0_0]$ для 349 веществ, рассчитанные полностью или частично с использованием расчетных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J. G., Muller K. A. // Zs. Phys. B 1986. Bd 64, N 1. S. 189—193.
2. Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингхема, Т. Джоржа. М.: Мир. 1988.
3. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Фотиев В. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Екатеринбург: УрО РАН, 1994.
4. Оксиды. Физико-химические свойства и технология / Под ред. В. Б. Фетисова. Екатеринбург: УрО РАН, 1995.
5. Шаплыгин И. С., Мисявчус А. К., Коновалова И. А., Лазарев В. Б. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35, № 5. С. 1333—1334.
6. Базуев Г. В., Красильников В. Н., Лукин Н. В., Анцыгина В. В. // Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40, № 7. С. 1061—1064.
7. Дегтярев С. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3, № 2. С. 115—124.
8. Моисеев Г. К., Зайцева С. И., Цагарейшвили Д. Ш., Ватолин Н. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4, № 1. С. 50—54.
9. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
10. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
11. Moiseev G. K. / Thermochimica Acta. 1994. V. 245. P. 21—43.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Список веществ в БД АСТРА.OWN

	A		
k*Ag_2O_2	k*$AuCl_2$	k*As_2O_4	k*AlB_{12}
$AgCl$	k*$AuCl$	As	k*$Al_4B_2O_9$
k*$AgCl$	$AuCl$	Au	k*$Al_6Si_2O_{13}$
$AuCl_6$	k*AlP	k*Au	
k*$AuCl_3$	k*Al_2SiO_5	k*$Al_{18}B_4O_{33}$	
	B		
k*$BaSi_2O_5$	k*BaC_2	k*$BaCuO_2$	k*Ba_2CuO_3
k*$Ba_2Si_3O_8$	k*BaO_2	k*$BaCu_2O_2$	k*$Ba_3Cu_5O_8$
k*Ba_2SiO_4			
	C		
k*Ca_3SiO_5	k*CaV_2O_6	Cu_4I_4	k*Cu_2O_3
k*$CaMoO_4$	k*$Ca_3B_2O_6$	k*$CuCO_3$	k*$CaMgSiO_4$
k*CaB_2O_4	k*$Ca_2B_2O_5$	k*$CuSO_4$	k*$Ca_3MgSi_2O_8$
k*$Ca_2Nb_2O_7$	k*CaB_6O_{10}	k*$CaAl_2$	k*$CeAl_2$
k*$CaNb_2O_6$	k*Ca_3P_2	k*$CaSi$	k*$CeAl_4$
k*$Ca_3Al_2O_6$	k*$CaAl_4$	k*$CaSi_2$	k*$CeSi_2$
k*$CaAl_2O_4$	k*CaC_2	k*$Ca_2MgSi_2O_7$	k*$CeAlO_3$
k*$CaAl_4O_7$	k*Ce_2C_3	k*$CaMgSi_2O_6$	k*$Ca_2Al_2SiO_7$
k*$Ca_2Fe_2O_5$	CuI	k*$Ca_2B_6O_{11}$	k*$CaAl_2Si_2O_8$
k*$CaFe_2O_4$	k*CuI	k*$CaCr_2O_4$	k*$CaTiSiO_5$
k*$Ca_3V_2O_8$	Cu_2I_2	k*$CaCr_2O_7$	k*$CuAl_2O_4$
k*$Ca_2V_2O_7$	Cu_3I_3	k*CrO_2	k*$CuAlO_2$
	E, F		
k*$EuCl_2$	k*$FeAl_2O_4$	k*$FeSi_2$	k*$FeAl_3$
	k*Fe_2TiO_4	k*Fe_5Si_3	k*Fe_2P
k*$FeSiO_3$	k*$FePO_4$	k*Fe_3Si	k*Fe_3P
k*$FeCr_2O_4$	k*FeV_2O_6	k*$FeAl$	k*$FeWO_4$
k*$FeTiO_3$	k*$FeSi$	k*$FeAl_2$	k*$FeTi$

G

$k*GdI_3$	$k*GdB_6$	$k*Gd_2W_3O_{12}$	$k*GaPO_4$
$k*GdCl_3$	$k*Gd_2S_3$	$k*Gd_2Mo_3O_{12}$	$k*GaAs$
$k*GdF_3$	$k*GdC_2$	GdS	$GaOF$
$k*GdBr_3$	$k*GdAl_2$	GdC_2	Ga_2O_3
$k*GdN$	$k*GdTe$	$GdSe$	GaP
$k*GdSb$	$k*Gd_2Te_3$	$GdTe$	Ga_2
$k*GdS$	$k*GdSe$	$k*Ga_2O$	
$k*GdP$	$k*Gd_2Se_3$	$k*GaP$	

I

$IrCl_3$	$k*IrCl_2$	$k*InCl$	$k*InP$
$k*IrCl_4$	$k*IrCl$	$k*InAs$	In_2
$k*IrCl_3$			

K

$k*K_3PO_4$	$k*K_3P_3O_9$	$k*K_3F_2PO_3$	$k*K_3AsO_4$
$k*K_4P_2O_7$	$k*K_2FPO_3$	$k*K_3AsO_3$	K_2SiO_3

L

$k*Li_3AlN_2$	$k*Li_2ZrN_2$	$k*Li_7TaN_4$	$k*Li_5SiN_3$
$k*LiMgN$	$k*Li_7VN_4$	$k*Li_2SiN_2$	$k*Li_6CrN_4$
$k*Li_5TiN_3$	$k*Li_7NbN_4$	$k*Li_8SiN_4$	$k*LaAl_2$

M

$k*MgFe_2O_4$	$k*MgB_6$	$k*MnSi_2$	$k*MnP$
$k*Mg_2B_6O_{11}$	$k*Mn_7SiO_4$	$k*Mn_{23}C_6$	$k*MnFe_2O_4$
$k*MgB_6O_{10}$	$k*MnSiO_3$	$k*Mo_3Si$	$k*MnAl_2O_4$
$k*MgB_4O_7$	$k*MnSi$	$k*Mo_5Si_3$	
$k*Mg_3B_2O_6$	$k*Mn_5Si_3$	$k*Mo_2S_3$	
$k*MgCrO_4$	$k*Mn_3Si$	$k*MoC$	

N

$NdSe$	$k*NdBr_3$	$k*NdTe$	$k*NdP$
$NdTe$	$k*NdSb$	$k*Nd_2Te_3$	$k*NdPO_4$
NdS	$k*NdSe$	$k*NdS$	$k*NdN$
NdI_3	$k*Nd_2Se_3$	$k*Nd_2S_3$	$k*NdI_3$

$k*Nd_2W_3O_{12}$	$k*Nd_2C_3$	$k*Nb_4S$	$k*Na_2As$
NdO_2	$k*NdCl_3$	$k*NbAl_3$	$k*Na_3P_3O_9$
NdC_2	$k*NdF_3$	$k*Nb_2Al$	$k*Na_3FPO_3$
$NdCl_4$	$k*NdAl_2$	$k*Nb_3Al$	$k*Na_3F_2PO_3$
$NdCl_3$	$k*NdFeO_3$	$k*Na_3P$	$k*Na_3AsO_3$
NdF_3	$k*NdB_6$	$k*Na_3PO_4$	$k*Na_3AsO_4$
$k*NdC_2$	$k*Nb_5Si_3$	$k*Na_4P_2O_7$	$k*NbFe_2$

O

OsO_4	OsO_2	$OsCl_4$	$k*OsCl_2$
$k*OsO_4$	OsO_3	$k*OsCl_4$	$OsCl$
$k*OsO_2$	OsO	$k*OsCl_3$	

P

$k*PtCl_4$	$PtCl_2$	$PdCl$	$k*PbCO_3$
$k*PtCl_3$	$PtCl$	$k*PbCrO_4$	$k*PbSO_4$
$k*PtCl_2$			

R

$RhCl_3$	$RhCl$	$k*RuCl_3$	$RuCl_4$
$RhCl_2$	$k*RhCl$	RuO	$RuCl_3$
$k*RhCl_3$	$k*RuO_2$	RuO_3	$RuCl$
$k*RhCl_2$	$k*RuO_4$	RuO_4	

S

$k*Sm_2C_3$	$ScCl$	$k*Sc_2Al$	$k*Sr_6Bi_{14}O_{27}$
$k*SmC_2$	$ScCl_2$	$k*ScAl_3$	$k*SrBi_4O_7$
$k*SmAl_2$	Sc_2Cl_6	$k*ScAl_2$	$k*Sr_2Bi_6O_{11}$
$k*SmAl_4$	$k*ScO_2H_2Cl$	$k*ScAl$	$k*SrBi_2O_4$
$k*Sr_2SiO_4$	$k*ScOCl$	$k*ScCO_3$	$k*Sr_8Bi_{10}O_{23}$
$k*Sr_3SiO_5$	$ScOCl$	$k*ScSi$	$k*Sr_8Bi_2O_{11}$
$k*ScF_3$	$k*ScO_3H_3$	$k*Sc_5Si_3$	$k*Sr_5Bi_6O_{14}$
$k*ScF_2$	$ScCl_3$	$k*ScC$	$k*Sr_6Bi_2O_{11}$
ScF	$k*ScN$	ScC_4	$k*Sr_6Bi_4O_{15}$
ScF_2	Sc_3Cl_9	$k*Sr_6Bi_2O_9$	$k*SrCuO_2$
ScF_3	$k*ScH_2$	$k*Sr_3Bi_2O_6$	$k*Sr_2CuO_3$
$k*ScCl_2$	$k*ScAlO_3$	$k*Sr_2Bi_2O_5$	$k*Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$
$k*ScCl_3$	$k*CaSc_2O_4$	$k*Sr_{18}Bi_{22}O_{51}$	$k*SrCu_2O_2$

T			
k*ThC	k*Ta_2Si	k*$TaSi_2$	k*$TiAl_3$
k*Ta_2C	k*Ta_5Si_3	k*$TaFe_2$	
V, W, Z, Y			
k*V_2C	k*$ZnSO_4$	k*$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	k*$Y_2Cu_2O_5$
k*W_2C	k*$ZrSiO_4$	k*$YBa_2Cu_4O_8$	k*Y_2BaO_5
k*W_5Si_3	k*YCl_3	k*$Y_2Ba_8Cu_6O_{17}$	k*$Y_2Ba_4O_7$
k*WSi_2	k*$YBa_2Cu_3O_6$	k*Y_2BaCuO_5	k*$Y_4Ba_3O_9$
k*$ZnCO_3$	k*$YBa_2Cu_3O_7$	k*$YCuO_2$	

ПОЯСНЕНИЯ

Индекс “к” означает конденсированное состояние.

$$DH(298) - [H(298) - H(0)] \equiv \Delta H^{o}_{298} - [H^{o}_{298} - H^{o}_{0}].$$

Подробнее о форме записи температурной зависимости приведенной энергии Гиббса (ТЗПЭГ) см. в главе I, § 1.1.

Таблицы коэффициентов аппроксимирующих полиномов ТЗПЭГ для 349 веществ

k*Ag2O2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-9150			(кал-моль-K)			
298- 864 K	f1=65.582	f2=16.4001	f3=0	f4=.2079	f5=61	f6=0	f7=0
864- 6000 K	f1=91.392	f2=26.9401	f3=0	f4=.66322	f5=0	f6=0	f7=0
AgCl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=19945			(кал-моль-K)			
298- 2000 K	f1=80.752	f2=8.9301	f3=-.00017	f4=.06053	f5=0	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=80.75	f2=8.9203	f3=0	f4=.0569	f5=0	f6=0	f7=0
k*AgCl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-32730			(кал-моль-K)			
298- 728 K	f1=58.579	f2=14.8801	f3=-.00135	f4=.29548	f5=5	f6=0	f7=0
728- 6000 K	f1=64.176	f2=15.1001	f3=0	f4=-.06213	f5=0	f6=0	f7=0
AuCl6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-33600			(кал-моль-K)			
298- 1000 K	f1=163.431	f2=17.6201	f3=0	f4=-.05493	f5=0	f6=0	f7=0
1000- 6000 K	f1=163.431	f2=17.6201	f3=0	f4=-.0549	f5=0	f6=0	f7=0
k*AuCl3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-32130			(кал-моль-K)			
298- 561 K	f1=89.398	f2=22.6001	f3=0	f4=.25223	f5=47	f6=0	f7=0
561- 6000 K	f1=110.108	f2=27.8701	f3=0	f4=.08997	f5=0	f6=0	f7=0
k*AuCl2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-31330			(кал-моль-K)			
298- 560 K	f1=75.802	f2=16.5001	f3=0	f4=.19801	f5=33	f6=0	f7=0
560- 6000 K	f1=86.455	f2=20.1961	f3=0	f4=.30152	f5=0	f6=0	f7=0

k*AuCl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-10730			(кал-моль-К)			
298- 573 K	f1=48.907	f2=11.1001	f3=0	f4=.10999	f5=25	f6=0	f7=0
573- 6000 K	f1=57.099	f2=13.9651	f3=0	f4=.19209	f5=0	f6=0	f7=0
AuCl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=44830			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=82.652	f2=8.9301	f3=-.00017	f4=.06053	f5=0	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=82.65	f2=8.9203	f3=0	f4=.0569	f5=0	f6=0	f7=0
k*AlP	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39800			(кал-моль-К)			
298- 2272 K	f1=36.747	f2=11.48	f3=-.00101	f4=.41536	f5=6.17	f6=0	f7=0
2272- 6000 K	f1=48.2865	f2=14.285	f3=0	f4=-.948	f5=0	f6=0	f7=0
k*Al2SiO5	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-618800			(кал-моль-К)			
298- 2080 K	f1=127.164	f2=45.32	f3=-.008	f4=1.89783	f5=11.7	f6=0	f7=0
2080- 6000 K	f1=134.775	f2=49.8173	f3=0	f4=2.25017	f5=0	f6=0	f7=0
k*As2O4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-196220			(кал-моль-К)			
298- 1200 K	f1=111.077	f2=33.0001	f3=-.00171	f4=.60607	f5=22.404	f6=0	f7=0
1200- 6000 K	f1=141.799	f2=42.1302	f3=0	f4=-.4494	f5=0	f6=0	f7=0
As	DH(298)-[H(298)-H(0)]=67519			(кал-моль-К)			
298- 2400 K	f1=53.97	f2=4.9201	f3=.00001	f4=-.0019	f5=.302	f6=0	f7=0
2400- 6000 K	f1=54.175	f2=5.0643	f3=0	f4=.0155	f5=0	f6=0	f7=0

Au	DH(298)-[H(298)-H(0)]=86239			(кал-моль-К)			
298- 3000 K	f1=54.377	f2=4.4601	f3=.00017	f4=-.02448	f5=2.401	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=54.377	f2=4.4604	f3=.00021	f4=-.0246	f5=2.4	f6=0	f7=0
k*Au	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-1434			(кал-моль-К)			
298- 1338 K	f1=25.175	f2=5.6601	f3=0	f4=.03078	f5=6.203	f6=0	f7=0
1338- 6000 K	f1=30.469	f2=7.0002	f3=0	f4=-.2059	f5=0	f6=0	f7=0
k*Al18B4O33	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-42791			(кал-моль-К)			
298- 2223 K	f1=741.006	f2=256.579	f3=-.03405	f4=6.40612	f5=365.75	f6=0	f7=0
2223- 6000 K	f1=985.206	f2=417.181	f3=0	f4=23.7271	f5=0	f6=0	f7=0
k*AlB12	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-57200			(кал-моль-К)			
298- 2343 K	f1=140.588	f2=50.5001	f3=-.0102	f4=1.39158	f5=137.501	f6=0	f7=0
2343- 6000 K	f1=253.56	f2=114.56	f3=0	f4=4.2077	f5=0	f6=0	f7=0
k*Al4B2O9	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-11329			(кал-моль-К)			
298- 1308 K	f1=182.226	f2=64.5901	f3=-.0085	f4=1.56048	f5=129.753	f6=0	f7=0
1308- 6000 K	f1=250.739	f2=97.5402	f3=0	f4=3.5205	f5=0	f6=0	f7=0
k*Al6Si2O13	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-16299			(кал-моль-К)			
298- 2016 K	f1=317.959	f2=111.29	f3=-.01656	f4=4.48583	f5=65.3	f6=0	f7=0
2016- 6000 K	f1=398.963	f2=136.9	f3=0	f4=-1.0055	f5=0	f6=0	f7=0

k*BaS1205	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-615410			(кал-моль-К)			
298- 1698 K	f1=135.318	f2=41.2801	f3=-.00345	f4=1.47543	f5=15.492	f6-0	f7=0
1698- 6000 K	f1=152.92	f2=46.3002	f3=0	f4=.424288	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ba2S1308	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-992800			(кал-моль-К)			
298- 1658 K	f1=210.439	f2=63.9701	f3=-.008295	f4=2.50313	f5=45.177	f6=0	f7=0
1658- 6000 K	f1=252.855	f2=78.3702	f3=0	f4=.952791	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ba2S104	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-546800			(кал-моль-К)			
298- 2033 K	f1=127.473	f2=36.6821	f3=-.003335	f4=1.36256	f5=51.377	f6=0	f7=0
2033- 6000 K	f1=174.363	f2=57.4122	f3=0	f4=.650896	f5=0	f6=0	f7=0
k*BaC2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-20360			(кал-моль-К)			
298- 3045 K	f1=63.664	f2=17.6001	f3=-.001155	f4=.37	f5=4.501	f6=0	f7=0
3045- 6000 K	f1=69.948	f2=20.3153	f3=0	f4=-.147	f5=0	f6=0	f7=0
k*BaO2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-154697			(кал-моль-К)			
298- 723 K	f1=57.701	f2=14.9001	f3=0	f4=.16408	f5=33.5	f6=0	f7=0
723- 6000 K	f1=81.512	f2=21.7126	f3=0	f4=-.08853	f5=0	f6=0	f7=0
k*BaCuO2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-190971			(кал-моль-К)			
298- 1318 K	f1=78.6331	f2=21.8571	f3=-.000866	f4=.328576	f5=29.1827	f6=0	f7=0
1318- 6000 K	f1=99.1151	f2=29.2687	f3=0	f4=.108958	f5=0	f6=0	f7=0

k*BaCu2O2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-184873			(кал-моль-К)			
298- 1500 K	f1=104.265	f2=28.2744	f3=-.000957	f4=.392859	f5=32.3734	f6=0	f7=0
1500- 6000 K	f1=130.587	f2=39.1397	f3=0	f4=.258531	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ba2CuO3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-343172			(кал-моль-К)			
298- 1123 K	f1=125.282	f2=34.7324	f3=-.001983	f4=.559783	f5=34.3811	f6=0	f7=0
1123- 6000 K	f1=142.777	f2=42.0651	f3=0	f4=.811568	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ba3Cu5O8	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-650573			(кал-моль-К)			
298- 1073 K	f1=304.719	f2=84.6512	f3=-.000298	f4=1.0953	f5=135.54	f6=0	f7=0
1073- 6000 K	f1=361.282	f2=106.37	f3=0	f4=1.78554	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca3S105	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-719074			(кал-моль-К)			
298- 1523 K	f1=40.3	f2=0	f3=0	f4=-1.86441	f5=0	f6=0	f7=0
1523- 2343 K	f1=70.916	f2=49.8502	f3=-.00508	f4=6.7941	f5=43.101	f6=0	f7=0
2343- 6000 K	f1=100.442	f2=70.0403	f3=0	f4=9.0853	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaMoO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-374000			(кал-моль-К)			
298- 1793 K	f1=86.967	f2=24.6001	f3=0	f4=.330161	f5=53.002	f6=0	f7=0
1793- 6000 K	f1=129.025	f2=43.7002	f3=0	f4=.379	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaB2O4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-485440			(кал-моль-К)			
298- 1435 K	f1=95.609	f2=31.0201	f3=-.004035	f4=1.23854	f5=48.803	f6=0	f7=0
1435- 6000 K	f1=134.929	f2=44.6002	f3=0	f4=.356186	f5=0	f6=0	f7=0

k*Ca2Nb2O7	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-809000			(кал-моль-К)			
298- 2008 K	f1=206.288	f2=60.1242	f3=-.000102	f4=1.82394	f5=28.591	f6=0	f7=0
2008- 6000 K	f1=250.214	f2=71	f3=0	f4=-2.3372	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaNb2O6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-647300			(кал-моль-К)			
298- 1840 K	f1=147.352	f2=47.89	f3=-.007335	f4=1.94395	f5=27.65	f6=0	f7=0
1840- 6000 K	f1=186.689	f2=57.632	f3=0	f4=-1.36411	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca3Al2O6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-855600			(кал-моль-К)			
298- 1808 K	f1=197.498	f2=62.28	f3=-.006005	f4=2.2793	f5=22.9	f6=0	f7=0
1808- 6000 K	f1=241.484	f2=70	f3=0	f4=-2.57091	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaAl2O4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-555980			(кал-моль-К)			
298- 1872 K	f1=111.519	f2=36	f3=-.00398	f4=1.36636	f5=29.8	f6=0	f7=0
1872- 6000 K	f1=148.378	f2=46.97	f3=0	f4=-1.06981	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaAl4O7	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-950700			(кал-моль-К)			
298- 2048 K	f1=196.945	f2=66.09	f3=-.0089	f4=2.59111	f5=27.4	f6=0	f7=0
2048- 6000 K	f1=245.078	f2=76.92	f3=0	f4=-2.6432	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca2Fe2O5	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-511300			(кал-моль-К)			
298- 1744 K	f1=187.408	f2=59.24	f3=-.00584	f4=2.15729	f5=0	f6=0	f7=0
1744- 6000 K	f1=219.468	f2=74.2	f3=0	f4=1.08838	f5=0	f6=0	f7=0

k*CaFe2O4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-363470			(кал-моль-К)			
298- 1504 K	f1=130.293	f2=39.42	f3=-.00183	f4=1.31866	f5=23.8	f6=0	f7=0
1504- 6000 K	f1=168.576	f2=54.9	f3=0	f4=.497254	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca3V2O8	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-902950			(кал-моль-К)			
298- 1653 K	f1=194.66	f2=54.183	f3=0	f4=1.72214	f5=121.05	f6=0	f7=0
1653- 6000 K	f1=301.95	f2=94.2	f3=0	f4=-.798614	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca2V2O7	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-736900			(кал-моль-К)			
298- 1288 K	f1=150.847	f2=42.48	f3=0	f4=1.39426	f5=144.55	f6=0	f7=0
1288- 6000 K	f1=227.167	f2=79.72	f3=0	f4=3.79277	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaV2O6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-556710			(кал-моль-К)			
298- 1051 K	f1=115.506	f2=32.3051	f3=0	f4=1.0891	f5=142.354	f6=0	f7=0
1051- 6000 K	f1=205.585	f2=62.227	f3=0	f4=.278991	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca3B2O6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-819610			(кал-моль-К)			
298- 1760 K	f1=181.345	f2=58.9901	f3=-.00737	f4=2.28996	f5=42.152	f6=0	f7=0
1760- 6000 K	f1=227.214	f2=73.4002	f3=0	f4=-.113311	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca2B2O5	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-653580			(кал-моль-К)			
298- 1585 K	f1=164.221	f2=52.2301	f3=0	f4=1.58247	f5=29.303	f6=0	f7=0
1585- 6000 K	f1=196.519	f2=61.5002	f3=0	f4=-.094296	f5=0	f6=0	f7=0

k*CaB6O10	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-111978			(кал-моль-К)			
298- 1300 K	f1=221.269	f2=73.5301	f3=-.0116	f4=3.06163	f5=103.503	f6=0	f7=0
1300- 6000 K	f1=298.54	f2=99.1002	f3=0	f4=1.45808	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ca3P2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-120000			(кал-моль-К)			
298- 1016 K	f1=100.917	f2=29.4563	f3=-.004393	f4=1.18157	f5=10.111	f6=0	f7=0
1016- 6000 K	f1=109.969	f2=30	f3=0	f4=.4493	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaAl4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-51000			(кал-моль-К)			
298- 968 K	f1=92.562	f2=29.4563	f3=-.004393	f4=1.18157	f5=10.111	f6=0	f7=0
968- 6000 K	f1=109.227	f2=30.496	f3=0	f4=-.14718	f5=0	f6=0	f7=0
k*Co2C	DH(298)-[H(298)-H(0)]=4000			(кал-моль-К)			
298- 1500 K	f1=61.605	f2=19.0171	f3=-.003235	f4=.78896	f5=5.823	f6=0	f7=0
1500- 6000 K	f1=64.704	f2=20.3652	f3=0	f4=.8171	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ce2C3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-21100			(кал-моль-К)			
298- 2800 K	f1=92.581	f2=29.456	f3=-.004392	f4=1.1815	f5=10.11	f6=0	f7=0
2800- 6000 K	f1=111.38	f2=35	f3=0	f4=-1.3301	f5=0	f6=0	f7=0
CuI	DH(298)-[H(298)-H(0)]=34239			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=83.415	f2=8.9401	f3=-.00011	f4=.0366	f5=0	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=83.414	f2=8.9343	f3=0	f4=.0343	f5=0	f6=0	f7=0

k*CuI	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-19083			(кал-моль-К)			
298- 861 K	f1=52.658	f2=12.1001	f3=0	f4=.08502	f5=14.3	f6=0	f7=0
861- 6000 K	f1=63.804	f2=16.001	f3=0	f4=.05484	f5=0	f6=0	f7=0
Cu2I2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=7155			(кал-моль-К)			
298- 6000 K	f1=141.081	f2=16.6001	f3=-.001921	f4=.10817	f5=8	f6=0	f7=0
Cu3I3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-12820			(кал-моль-К)			
298- 6000 K	f1=203.468	f2=25.6601	f3=-.00368	f4=.24471	f5=14.75	f6=0	f7=0
Cu4I4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-23660			(кал-моль-К)			
298- 6000 K	f1=265.386	f2=34.6701	f3=-.004757	f4=.32912	f5=23.35	f6=0	f7=0
k*CuCO3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-145169			(кал-моль-К)			
298- 800 K	f1=72.098	f2=22.0001	f3=-.002151	f4=.54437	f5=46.5	f6=0	f7=0
800- 6000 K	f1=90.1998	f2=28.7678	f3=0	f4=.7344	f5=0	f6=0	f7=0
k*CuSO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-187527			(кал-моль-К)			
298- 1078 K	f1=68.848	f2=18.7701	f3=0	f4=.283031	f5=86.004	f6=0	f7=0
1078- 6000 K	f1=110.151	f2=37.3126	f3=0	f4=1.28247	f5=0	f6=0	f7=0
k*CaAl2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-55116			(кал-моль-К)			
298- 1353 K	f1=68.087	f2=19.8001	f3=-.00134	f4=.37682	f5=9.503	f6=0	f7=0
1353- 6000 K	f1=84.592	f2=22.5002	f3=0	f4=-.9616	f5=0	f6=0	f7=0

```
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CaSi          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-37770          (кал-моль-К)
   298- 1513 K   f1=30.71    f2=6.7751   f3=0         f4=.04453   f5=22.103   f6=0      f7=0
  1513- 6000 K   f1=47.874   f2=13.5002  f3=0         f4=-.1249   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CaSi2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-38360          (кал-моль-К)
   298- 1293 K   f1=52.676   f2=13.0001  f3=0         f4=.181159  f5=33.503   f6=0      f7=0
  1293- 6000 K   f1=76.592   f2=21.7002  f3=0         f4=-.05     f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Ca2MgSi2O7     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-926690         (кал-моль-К)
   298- 1727 K   f1=191.205  f2=60.0901  f3=-.0057    f4=2.22386  f5=57.002   f6=0      f7=0
  1727- 6000 K   f1=229.542  f2=79.3002  f3=0         f4=3.0964   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CaMgSi2O6     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-766290          (кал-моль-К)
   298- 1776 K   f1=155.877  f2=52.8701  f3=-.00787   f4=2.13853  f5=39.202   f6=0      f7=0
  1776- 6000 K   f1=187.222  f2=66.8002  f3=0         f4=2.0395   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Ca2B6O11      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-12889          (кал-моль-К)
   298- 1360 K   f1=237.458  f2=79.0201  f3=-.00999   f4=3.12792  f5=115.603  f6=0      f7=0
  1360- 6000 K   f1=315.847  f2=109.4    f3=0         f4=2.7746   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CaCr2O4       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-329600         (кал-моль-К)
   298- 2170 K   f1=107.804  f2=32.7701  f3=0         f4=1.01984  f5=48.752   f6=0      f7=0
  2170- 6000 K   f1=146.789  f2=53.9202  f3=0         f4=1.86768  f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
```

```
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CaCr2O7       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-483000         (кал-моль-К)
   298-  688 K   f1=182.58   f2=54.1001  f3=-.00555   f4=2.02396  f5=44.25    f6=0      f7=0
   688- 6000 K   f1=200.068  f2=60.2001  f3=0         f4=2.07288  f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CrO2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-141760         (кал-моль-К)
   298-  783 K   f1=49.372   f2=16.1001  f3=-.001505  f4=.35816   f5=15.05    f6=0      f7=0
   783- 6000 K   f1=55.532   f2=18.4001  f3=0         f4=.40757   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Cu2O3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-88804          (кал-моль-К)
   298- 1288 K   f1=89.798   f2=27.5002  f3=-.001859  f4=.56532   f5=18.879   f6=0      f7=0
  1288- 6000 K   f1=99.648   f2=32.1465  f3=0         f4=.8218    f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CaMgSiO4      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-31800          (кал-моль-К)
   298- 2128 K   f1=104.728  f2=34.5401  f3=-.003405  f4=.87872   f5=46.052   f6=0      f7=0
  2128- 6000 K   f1=141.092  f2=54.0003  f3=0         f4=1.6179   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Ca3MgSi2O8     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-65000          (кал-моль-К)
   298- 2100 K   f1=232.197  f2=72.9701  f3=-.00722   f4=1.91218  f5=59.802   f6=0      f7=0
  2100- 6000 K   f1=277.452  f2=97.7602  f3=0         f4=3.1362   f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*CeAl2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-45652          (кал-моль-К)
   298- 1738 K   f1=76.514   f2=20.4401  f3=-.001375  f4=.34229   f5=6.852    f6=0      f7=0
  1738- 6000 K   f1=92.23    f2=23.2002  f3=0         f4=-1.3508  f5=0        f6=0      f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
```

```
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CeAl4          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-47684            (кал-моль-К)
   298- 1518 K   f1=111.253   f2=30.3501   f3=-.001375 f4=.46073    f5=36.503   f6=0      f7=0
  1518- 6000 K   f1=147.185   f2=44.4002   f3=0        f4=-.141     f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CeSi2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-48495            (кал-моль-К)
   298- 1700 K   f1=65.886    f2=17.2361   f3=-.000627 f4=.21866    f5=13.462   f6=9.15   f7=0
  1700- 6000 K   f1=94.475    f2=27.2232   f3=0        f4=-1.203    f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CeAlO3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-446358           (кал-моль-К)
   298- 2303 K   f1=86.054    f2=25.6301   f3=-.00225  f4=.529179   f5=34.002   f6=0      f7=0
  2303- 6000 K   f1=118.706   f2=43.3703   f3=0        f4=.802102   f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*Ca2Al2SiO7      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-952900           (кал-моль-К)
   298- 1856 K   f1=196.697   f2=63.74     f3=-.00756  f4=2.44234   f5=39.999   f6=0      f7=0
  1856- 6000 K   f1=246.777   f2=78.156    f3=0        f4=-1.01015  f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CaAl2Si2O8      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-10094            (кал-моль-К)
   298- 1816 K   f1=196.711   f2=64.42     f3=-.008445 f4=2.54732   f5=68.499   f6=0      f7=0
  1816- 6000 K   f1=255.294   f2=88.88     f3=0        f4=1.69759   f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CaTiSiO5       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-626551           (кал-моль-К)
   298- 1673 K   f1=130.363   f2=42.3901   f3=-.004815 f4=1.15088   f5=27.702   f6=0      f7=0
  1673- 6000 K   f1=176.731   f2=66.8002   f3=0        f4=1.4418    f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
```

```
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CuAl2O4        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-450500           (кал-моль-К)
   298- 1273 K   f1=107.408   f2=34.7501   f3=-.00341  f4=.7846     f5=45.293   f6=0      f7=0
  1273- 6000 K   f1=130.919   f2=45.8502   f3=0        f4=1.4108    f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*CuAlO2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-228300           (кал-моль-К)
   298- 1533 K   f1=63.338    f2=20.1901   f3=-.001705 f4=.41821    f5=24.903   f6=0      f7=0
  1533- 6000 K   f1=94.483    f2=27.6702   f3=0        f4=-1.6319   f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*EuCl2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-221200           (кал-моль-К)
   298- 1000 K   f1=72.6808   f2=16.7      f3=0        f4=.097003   f5=21.5     f6=0      f7=0
  1000- 6000 K   f1=92.4896   f2=24        f3=0        f4=.012004   f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*FeSiO3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-285600           (кал-моль-К)
   298- 1413 K   f1=112.68    f2=37.8401   f3=-.00325  f4=1.36378   f5=20.303   f6=0      f7=0
  1413- 6000 K   f1=133.068   f2=43.2702   f3=0        f4=.366791   f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*FeCr2O4        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-350600           (кал-моль-К)
   298- 2423 K   f1=126.934   f2=38.9601   f3=-.00381  f4=1.44043   f5=26.701   f6=0      f7=0
  2423- 6000 K   f1=160.45    f2=51.7703   f3=0        f4=-.728799  f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
k*FeTiO3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-295560           (кал-моль-К)
   298- 1656 K   f1=90.942    f2=27.87     f3=-.0024   f4=1.01089   f5=21.8     f6=0      f7=0
  1656- 6000 K   f1=117.12    f2=35.1      f3=0        f4=-.588531  f5=0        f6=0      f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------
```

k*FeAl204	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-474400			(кал-моль-К)			
298- 2072 K	f1=71.6571	f2=21.57	f3=0	f4=.761276	f5=133.45	f6=0	f7=0
2072- 6000 K	f1=174.869	f2=76.9	f3=0	f4=3.1494	f5=0	f6=0	f7=0

k*Fe2Ti04	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-362800			(кал-моль-К)			
298- 1656 K	f1=116.38	f2=33.34	f3=-.0017	f4=1.1745	f5=75.4	f6=0	f7=0
1656- 6000 K	f1=177.91	f2=58.4	f3=0	f4=.503139	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeP04	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-310100			(кал-моль-К)			
298- 1512 K	f1=108.632	f2=34.2211	f3=-.000525	f4=1.06816	f5=14.812	f6=0	f7=0
1512- 6000 K	f1=119.719	f2=38	f3=0	f4=.8058	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeV206	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-453840			(кал-моль-К)			
298- 1040 K	f1=157.45	f2=47.89	f3=-.007335	f4=1.94389	f5=27.65	f6=0	f7=0
1040- 6000 K	f1=190.25	f2=52.219	f3=0	f4=-.221634	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeSi	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-21140			(кал-моль-К)			
298- 1683 K	f1=36.4357	f2=10.59	f3=-.000098	f4=.144066	f5=17.95	f6=0	f7=0
1683- 6000 K	f1=58.8492	f2=19.06	f3=0	f4=-.580024	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeSi2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-21800			(кал-моль-К)			
298- 1493 K	f1=48.6711	f2=14.56	f3=0	f4=.212093	f5=20.5	f6=0	f7=0
1493- 6000 K	f1=77.3537	f2=20.49	f3=0	f4=-1.92951	f5=0	f6=0	f7=0

k*Fe5Si3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-66660			(кал-моль-К)			
298- 1373 K	f1=149.629	f2=42.14	f3=-.000049	f4=.527282	f5=106.1	f6=0	f7=0
1373- 6000 K	f1=211.699	f2=72.088	f3=0	f4=2.16931	f5=0	f6=0	f7=0

k*Fe3Si	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-26520			(кал-моль-К)			
298- 830 K	f1=61.4232	f2=17.04	f3=.000018	f4=.187329	f5=104.4	f6=0	f7=0
830- 1813 K	f1=35.8237	f2=4.597	f3=0	f4=-.593949	f5=153.14	f6=0	f7=0
1813- 6000 K	f1=143.474	f2=67.64	f3=0	f4=4.44008	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeAl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-12000			(кал-моль-К)			
298- 1368 K	f1=44.6561	f2=13.4987	f3=-.001282	f4=.49166	f5=3.788	f6=0	f7=0
1368- 6000 K	f1=51.2314	f2=14.402	f3=0	f4=-.1005	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeAl2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-18900			(кал-моль-К)			
298- 1200 K	f1=60.4352	f2=19.017	f3=-.003235	f4=.78895	f5=5.819	f6=0	f7=0
1200- 6000 K	f1=70.7619	f2=20.237	f3=0	f4=-.08296	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeAl3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-26700			(кал-моль-К)			
298- 1416 K	f1=76.349	f2=23.628	f3=-.002602	f4=.887439	f5=9.797	f6=0	f7=0
1416- 6000 K	f1=92.7238	f2=27.16	f3=0	f4=-.27554	f5=0	f6=0	f7=0

k*Fe2P	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-38600			(кал-моль-К)			
298- 1632 K	f1=61.34	f2=19.017	f3=-.003235	f4=.78895	f5=5.819	f6=0	f7=0
1632- 6000 K	f1=67.965	f2=20	f3=0	f4=.1337	f5=0	f6=0	f7=0

k*Fe3P DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39200 (кал-моль-К)

298- 1432 K	f1=78.564	f2=23.628	f3=-.002602	f4=.88744	f5=9.797	f6=0	f7=0
1432- 6000 K	f1=89.377	f2=26	f3=0	f4=.1818	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeWO4 DH(298)-[H(298)-H(0)]=-288027 (кал-моль-К)

298- 1263 K	f1=101.639	f2=29.1201	f3=-.000335	f4=.446601	f5=43.954	f6=0	f7=0
1263- 6000 K	f1=138.442	f2=40.1802	f3=0	f4=-.612899	f5=0	f6=0	f7=0

k*FeTi DH(298)-[H(298)-H(0)]=-12270 (кал-моль-К)

1590- 6000 K	f1=42.559	f2=13.5502	f3=0	f4=.0119	f5=0	f6=0	f7=0
298- 1590 K	f1=21.538	f2=4.2501	f3=0	f4=-.10438	f5=29.253	f6=0	f7=0
1590- 6000 K	f1=38.6438	f2=13.5526	f3=0	f4=.635165	f5=0	f6=0	f7=0

k*FePO4 DH(298)-[H(298)-H(0)]=-310100 (кал-моль-К)

298- 1512 K	f1=108.632	f2=34.2211	f3=-.000525	f4=1.06816	f5=14.812	f6=0	f7=0
1512- 6000 K	f1=119.719	f2=38	f3=0	f4=.8058	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdI3 DH(298)-[H(298)-H(0)]=-147600 (кал-моль-К)

298- 1013 K	f1=111.742	f2=24.2881	f3=-.0005	f4=.765339	f5=9.004	f6=0	f7=0
1013- 1204 K	f1=121.804	f2=30.6381	f3=0	f4=1.3064	f5=0	f6=0	f7=0
1204- 6000 K	f1=139.903	f2=37.2502	f3=0	f4=.8125	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdCl3 DH(298)-[H(298)-H(0)]=-245300 (кал-моль-К)

298- 875 K	f1=81.701	f2=20.6721	f3=.00017	f4=.14104	f5=41.01	f6=0	f7=0
875- 6000 K	f1=118.12	f2=33.3461	f3=0	f4=-.028121	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdF3 DH(298)-[H(298)-H(0)]=-401800 (кал-моль-К)

298- 1504 K	f1=78.277	f2=20.6301	f3=-.000097	f4=.213048	f5=24.543	f6=0	f7=0
1504- 6000 K	f1=100.918	f2=28.4902	f3=-.00227	f4=-.359099	f5=-1.063	f6=0	f7=0
6000- 6000 K	f1=100.279	f2=27.202	f3=0	f4=-.756912	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdBr3 DH(298)-[H(298)-H(0)]=-209800 (кал-моль-К)

298- 1058 K	f1=103.454	f2=23.2081	f3=-.000111	f4=.13018	f5=12.584	f6=0	f7=0
1058- 6000 K	f1=126.963	f2=33.3311	f3=0	f4=.188299	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdN DH(298)-[H(298)-H(0)]=-78170 (кал-моль-К)

298- 2910 K	f1=47.267	f2=11.3101	f3=0	f4=.02538	f5=6.001	f6=0	f7=0
2910- 6000 K	f1=51.577	f2=14.8003	f3=0	f4=.533	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdSb DH(298)-[H(298)-H(0)]=-51715 (кал-моль-К)

298- 2200 K	f1=57.029	f2=11.8001	f3=0	f4=-.01454	f5=6.002	f6=0	f7=0
2200- 6000 K	f1=67.753	f2=14.4403	f3=0	f4=-1.2042	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdS DH(298)-[H(298)-H(0)]=-113203 (кал-моль-К)

298- 2293 K	f1=45.981	f2=11.1101	f3=0	f4=.01736	f5=7.402	f6=0	f7=0
2293- 6000 K	f1=53.557	f2=14.5003	f3=0	f4=-1861	f5=0	f6=0	f7=0

k*GdP DH(298)-[H(298)-H(0)]=-88446 (кал-моль-К)

298- 2229 K	f1=51.503	f2=11.4401	f3=0	f4=.0024	f5=6.852	f6=0	f7=0
2229- 6000 K	f1=58.014	f2=14.4903	f3=0	f4=-.0882	f5=0	f6=0	f7=0

```
------------------------------------------------------------------------------------------
k*GdB6          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-118350          (кал-моль-К)
  298- 2773 K   f1=68.319    f2=20.3201   f3=0         f4=.28495    f5=50.001    f6=0      f7=0
 2773- 6000 K   f1=119.268   f2=48.0503   f3=0         f4=-.1354    f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*Gd2S3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-294100          (кал-моль-К)
  298- 2160 K   f1=119.348   f2=28.8901   f3=0         f4=.26225    f5=12.752    f6=0      f7=0
 2160- 6000 K   f1=134.009   f2=34.4003   f3=0         f4=-.485999  f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*GdC2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-32500           (кал-моль-К)
  298- 2533 K   f1=64.316    f2=20.0001   f3=-.00187   f4=.48408    f5=14.151    f6=0      f7=0
 2533- 6000 K   f1=74.66     f2=27.1103   f3=0         f4=1.2375    f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*GdAl2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39752           (кал-моль-К)
  298- 1750 K   f1=68.088    f2=16.9201   f3=0         f4=.13955    f5=11.852    f6=0      f7=0
 1750- 6000 K   f1=81.547    f2=21.0702   f3=0         f4=-.5872    f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*GdTe          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-77860           (кал-моль-К)
  298- 2140 K   f1=51.916    f2=11.5801   f3=0         f4=.06487    f5=6.502     f6=0      f7=0
 2140- 6000 K   f1=63.503    f2=14.3603   f3=0         f4=-1.2      f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*Gd2Te3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-197350          (кал-моль-К)
  298- 1500 K   f1=128.231   f2=28.0101   f3=0         f4=.154321   f5=61.503    f6=0      f7=0
 1500- 6000 K   f1=163.832   f2=46.4602   f3=0         f4=1.5381    f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
```

```
------------------------------------------------------------------------------------------
k*GdSe          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-90700           (кал-моль-К)
  298- 2133 K   f1=49.633    f2=11.3601   f3=0         f4=.07475    f5=7.002     f6=0      f7=0
 2133- 6000 K   f1=59.008    f2=14.3503   f3=0         f4=-.621     f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*Gd2Se3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-231870          (кал-моль-К)
  298- 2023 K   f1=127.301   f2=30.0001   f3=0         f4=.21589    f5=10.002    f6=0      f7=0
 2023- 6000 K   f1=146.529   f2=34.0502   f3=0         f4=-1.9555   f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*Gd2W3O12      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-1101            (кал-моль-К)
  298- 1563 K   f1=337.047   f2=93.2801   f3=-.00292   f4=3.01134   f5=40.103    f6=0      f7=0
 1563- 6000 K   f1=399.33    f2=105.58    f3=0         f4=-2.1945   f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*Gd2Mo3O12     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-101585          (кал-моль-К)
  298- 1172 K   f1=265.513   f2=68.4901   f3=0         f4=.751878   f5=153.004   f6=0      f7=0
 1172- 6000 K   f1=383.914   f2=104.32    f3=0         f4=-2.0204   f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
  GdS           DH(298)-[H(298)-H(0)]=33430            (кал-моль-К)
  298- 2000 K   f1=82.736    f2=8.2001    f3=-.000304  f4=.03793    f5=.18       f6=0      f7=0
 2000- 6000 K   f1=82.849    f2=8.2563    f3=0         f4=.039      f5=0         f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
  GdC2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=139326           (кал-моль-К)
  298- 1200 K   f1=85.433    f2=9.1001    f3=0         f4=.05305    f5=32.504    f6=0      f7=0
 1200- 6000 K   f1=98.56     f2=14.0002   f3=0         f4=.1828     f5=.68       f6=0      f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
```

GdSe	DH(298)-[H(298)-H(0)]=47032			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=87.966	f2=8.9121	f3=-.00022	f4=.05359	f5=.001	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=88.014	f2=8.9303	f3=0	f4=.0519	f5=0	f6=0	f7=0
GdTe	DH(298)-[H(298)-H(0)]=62447			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=88.85	f2=8.3941	f3=-.00012	f4=.02292	f5=.023	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=88.862	f2=8.3963	f3=0	f4=.0213	f5=0	f6=0	f7=0
k*Ga2O	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-85800			(кал-моль-К)			
298- 925 K	f1=57.732	f2=16.6001	f3=-.00014	f4=.2454	f5=24	f6=0	f7=0
925- 6000 K	f1=83.002	f2=25.0202	f3=0	f4=-.03418	f5=0	f6=0	f7=0
k*GaP	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-28793			(кал-моль-К)			
298- 1773 K	f1=37.632	f2=10.6201	f3=-.0008	f4=.18419	f5=9.367	f6=0	f7=0
1773- 6000 K	f1=54.778	f2=16.3003	f3=0	f4=-.8241	f5=0	f6=0	f7=0
k*GaPO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-314220			(кал-моль-К)			
298- 1943 K	f1=100.719	f2=33.0001	f3=-.00485	f4=.911169	f5=16.052	f6=0	f7=0
1943- 6000 K	f1=123.844	f2=42.0003	f3=0	f4=-.136	f5=0	f6=0	f7=0
k*GaAs	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-20887			(кал-моль-К)			
298- 1511 K	f1=42.061	f2=10.8001	f3=0	f4=.09959	f5=7.253	f6=0	f7=0
1511- 6000 K	f1=61.086	f2=14.1002	f3=0	f4=-1.6673	f5=0	f6=0	f7=0

GaOF	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-141922			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=94.037	f2=11.6601	f3=0	f4=.16434	f5=10.2	f6=0	f7=0
1000- 3000 K	f1=98.066	f2=13.4102	f3=0	f4=.2518	f5=1.451	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=99.114	f2=14.2804	f3=0	f4=.3824	f5=0	f6=0	f7=0
Ga2O3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-125635			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=109.027	f2=12.4801	f3=0	f4=.18592	f5=53.5	f6=0	f7=0
1000- 3000 K	f1=130.798	f2=21.9352	f3=0	f4=.6587	f5=6.226	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=135.295	f2=25.6704	f3=0	f4=1.219	f5=0	f6=0	f7=0
GaP	DH(298)-[H(298)-H(0)]=89257			(кал-моль-К)			
298- 3000 K	f1=72.594	f2=6.7781	f3=0	f4=.10098	f5=3.706	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=75.27	f2=9.0004	f3=0	f4=.4342	f5=0	f6=0	f7=0
Ga2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=96705			(кал-моль-К)			
298- 3000 K	f1=77.914	f2=6.7781	f3=0	f4=.10098	f5=3.706	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=80.59	f2=9.0004	f3=0	f4=.4342	f5=0	f6=0	f7=0
IrCl3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-28000			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=118.524	f2=12.1001	f3=0	f4=.0387	f5=31.65	f6=0	f7=0
1000- 3000 K	f1=131.165	f2=17.5901	f3=0	f4=.3132	f5=4.201	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=134.199	f2=20.1103	f3=0	f4=.6913	f5=0	f6=0	f7=0
k*IrCl4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-61395			(кал-моль-К)			
298- 375 K	f1=108.431	f2=24.8001	f3=0	f4=.15017	f5=57.01	f6=0	f7=0
375- 6000 K	f1=131.534	f2=29.0751	f3=0	f4=-.1097	f5=0	f6=0	f7=0

```
k*IrCl3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-65430           (кал-моль-К)
   298-  960 K  f1=76.515   f2=20.3001  f3=-.0005  f4=.19549   f5=22.5    f6=0   f7=0
   960- 6000 K  f1=93.51    f2=24.5001  f3=0       f4=-.28914  f5=0       f6=0   f7=0

k*IrCl2        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-36230           (кал-моль-К)
   298- 1000 K  f1=71.375   f2=16.8001  f3=0       f4=.20518   f5=31      f6=0   f7=0
  1000- 6000 K  f1=92.351   f2=23.0002  f3=0       f4=-.1548   f5=0       f6=0   f7=0

k*IrCl         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-18430           (кал-моль-К)
   298- 1072 K  f1=49.817   f2=11.4001  f3=0       f4=.10916   f5=14.004  f6=0   f7=0
  1072- 6000 K  f1=56.517   f2=14.4002  f3=0       f4=.2699    f5=0       f6=0   f7=0

k*InAs         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-16460           (кал-моль-К)
   298- 1215 K  f1=44.708   f2=10.9001  f3=0       f4=.06682   f5=9.004   f6=0   f7=0
  1215- 6000 K  f1=65.806   f2=14.3002  f3=0       f4=-1.493   f5=0       f6=0   f7=0

k*InP          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-20150           (кал-моль-К)
   298-  910 K  f1=37.867   f2=9.8001   f3=0       f4=.09259   f5=17.5    f6=0   f7=0
   910- 1328 K  f1=45.9     f2=13.2002  f3=0       f4=.2481    f5=0       f6=0   f7=0
  1328- 6000 K  f1=58.011   f2=14.0002  f3=0       f4=-1.1457  f5=0       f6=0   f7=0

  In2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=92791            (кал-моль-К)
   298- 3000 K  f1=81.814   f2=6.7781   f3=0       f4=.10098   f5=3.706   f6=0   f7=0
  3000- 6000 K  f1=84.49    f2=9.0004   f3=0       f4=.4342    f5=0       f6=0   f7=0
```

```
k*K3PO4        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-472852          (кал-моль-К)
   298-  538 K  f1=119.694  f2=30.8801  f3=0        f4=.258312  f5=142.2    f6=0   f7=0
   538- 1613 K  f1=156.428  f2=44.1502  f3=0        f4=.67036   f5=37.903   f6=0   f7=0
  1613- 6000 K  f1=186.25   f2=56.3803  f3=0        f4=.4454    f5=0        f6=0   f7=0

k*K4P2O7       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-784007          (кал-моль-К)
   298-  551 K  f1=170.013  f2=43.9901  f3=0        f4=.349653  f5=284.15   f6=0   f7=0
   551- 1363 K  f1=252.034  f2=73.8702  f3=0        f4=1.29929  f5=54.653   f6=0   f7=0
  1363- 6000 K  f1=290.417  f2=88.7703  f3=0        f4=1.1303   f5=0        f6=0   f7=0

k*K3P3O9       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-748801          (кал-моль-К)
   298-  828 K  f1=197.417  f2=61.9002  f3=-.00541  f4=1.36531  f5=222.5    f6=0   f7=0
   828- 6000 K  f1=332.652  f2=106.5    f3=0        f4=.828108  f5=0        f6=0   f7=0

k*K2FPO3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-386200          (кал-моль-К)
   298-  998 K  f1=97.686   f2=27.9201  f3=-.000933 f4=.428951  f5=128.75   f6=0   f7=0
   998- 6000 K  f1=169.869  f2=56.0602  f3=0        f4=.97031   f5=0        f6=0   f7=0

k*K3F2PO3      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-524201          (кал-моль-К)
   298- 1043 K  f1=135.482  f2=38.9401  f3=-.000933 f4=.601061  f5=144.204  f6=0   f7=0
  1043- 6000 K  f1=213.119  f2=69.9002  f3=0        f4=1.3626   f5=0        f6=0   f7=0

k*K3AsO3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-238410          (кал-моль-К)
   298-  852 K  f1=143.163  f2=38.5001  f3=-.001113 f4=.502951  f5=35.97    f6=0   f7=0
   852- 6000 K  f1=181.473  f2=48.6002  f3=0        f4=-.39381  f5=0        f6=0   f7=0
```

```
-----------------------------------------------------------------------------------------------
 AuCl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=44830            (кал-моль-К)
  298- 2000 K   f1=82.652   f2=8.9301   f3=-.00017  f4=.06053   f5=0        f6=0       f7=0
 2000- 6000 K   f1=82.65    f2=8.9203   f3=0        f4=.0569    f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*AlP          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39800           (кал-моль-К)
  298- 2272 K   f1=36.747   f2=11.48    f3=-.00101  f4=.41536   f5=6.17     f6=0       f7=0
 2272- 6000 K   f1=48.2865  f2=14.285   f3=0        f4=-.948    f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Al2SiO5      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-618800          (кал-моль-К)
  298- 2080 K   f1=127.164  f2=45.32    f3=-.008    f4=1.89783  f5=11.7     f6=0       f7=0
 2080- 6000 K   f1=134.775  f2=49.8173  f3=0        f4=2.25017  f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*As2O4        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-196220          (кал-моль-К)
  298- 1200 K   f1=111.077  f2=33.0001  f3=-.00171  f4=.60607   f5=22.404   f6=0       f7=0
 1200- 6000 K   f1=141.799  f2=42.1302  f3=0        f4=-.4494   f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
 As            DH(298)-[H(298)-H(0)]=67519            (кал-моль-К)
  298- 2400 K   f1=53.97    f2=4.9201   f3=.00001   f4=-.0019   f5=.302     f6=0       f7=0
 2400- 6000 K   f1=54.175   f2=5.0643   f3=0        f4=.0155    f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
 Au             DH(298)-[H(298)-H(0)]=86239            (кал-моль-К)
  298- 3000 K   f1=54.377   f2=4.4601   f3=.00017   f4=-.02448  f5=2.401    f6=0       f7=0
 3000- 6000 K   f1=54.377   f2=4.4604   f3=.00021   f4=-.0246   f5=2.4      f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Au           DH(298)-[H(298)-H(0)]=-1434            (кал-моль-К)
  298- 1338 K   f1=25.175   f2=5.6601   f3=0        f4=.03078   f5=6.203    f6=0       f7=0
 1338- 6000 K   f1=30.469   f2=7.0002   f3=0        f4=-.2059   f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
```



```
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*K3AsO4       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-277240          (кал-моль-К)
  298-  911 K   f1=160.883  f2=44.0001  f3=-.002087 f4=.647831  f5=34.4     f6=0       f7=0
  911- 6000 K   f1=200.359  f2=54.4002  f3=0        f4=-.4161   f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Li3AlN2      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-137770          (кал-моль-К)
  298- 1920 K   f1=107.42   f2=34.01    f3=-.003935 f4=.743349  f5=18.87    f6=0       f7=0
 1920- 6000 K   f1=119.383  f2=41.1     f3=0        f4=1.36802  f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*LiMgN        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-85000           (кал-моль-К)
  298- 1440 K   f1=56.8062  f2=16.91    f3=-.00129  f4=.198461  f5=14.6     f6=0       f7=0
 1440- 6000 K   f1=64.9094  f2=21       f3=0        f4=.466758  f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Li5TiN3      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-198890          (кал-моль-К)
  298- 1745 K   f1=153.931  f2=49.686   f3=-.00521  f4=1.04043  f5=32.8     f6=0       f7=0
 1745- 6000 K   f1=173.839  f2=60.8     f3=0        f4=1.92135  f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Li2ZrN2      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-137510          (кал-моль-К)
  298- 2403 K   f1=91.3354  f2=28.71    f3=-.00365  f4=.481291  f5=13.25    f6=0       f7=0
 2403- 6000 K   f1=100.445  f2=35       f3=0        f4=1.19729  f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Li7VN4       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-246230          (кал-моль-К)
  298- 1473 K   f1=196.79   f2=64.402   f3=-.00646  f4=1.58791  f5=54.25    f6=0       f7=0
 1473- 6000 K   f1=227.164  f2=79.8     f3=0        f4=2.59125  f5=0        f6=0       f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
```

k*Li7NbN4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-246730			(кал-моль-К)			
298- 1480 K	f1=196.899	f2=64.36	f3=-.006275	f4=1.57416	f5=54.15	f6=0	f7=0
1480- 6000 K	f1=227.273	f2=79.8	f3=0	f4=2.58838	f5=0	f6=0	f7=0
k*Li7TaN4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-264330			(кал-моль-К)			
298- 1790 K	f1=197.474	f2=64.2101	f3=-.005755	f4=1.52934	f5=48.002	f6=0	f7=0
1790- 6000 K	f1=226.933	f2=81.002	f3=0	f4=2.9325	f5=0	f6=0	f7=0
k*Li2SiN2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-121910			(кал-моль-К)			
298- 1470 K	f1=88.4698	f2=27.275	f3=-.002425	f4=.366126	f5=24.3	f6=0	f7=0
1470- 6000 K	f1=102.079	f2=34.2	f3=0	f4=.826009	f5=0	f6=0	f7=0
k*Li8SiN4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-235710			(кал-моль-К)			
298- 1235 K	f1=215.539	f2=69.81	f3=-.003665	f4=1.58892	f5=66	f6=0	f7=0
1235- 6000 K	f1=249.316	f2=85.6	f3=0	f4=2.47299	f5=0	f6=0	f7=0
k*Li5SiN3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-183390			(кал-моль-К)			
298- 1293 K	f1=149.982	f2=47.93	f3=-.00413	f4=.927123	f5=45.75	f6=0	f7=0
1293- 6000 K	f1=173.949	f2=59.3	f3=0	f4=1.56851	f5=0	f6=0	f7=0
k*Li6CrN4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-230840			(кал-моль-К)			
298- 1320 K	f1=182.099	f2=59.44	f3=-.005955	f4=1.39529	f5=54.4	f6=0	f7=0
1320- 6000 K	f1=210.824	f2=73.12	f3=0	f4=2.16295	f5=0	f6=0	f7=0

k*LaAl2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39526			(кал-моль-К)			
298- 1697 K	f1=64.307	f2=16.6001	f3=0	f4=.15719	f5=17.002	f6=0	f7=0
1697- 6000 K	f1=82.516	f2=24.8412	f3=0	f4=-.2037	f5=0	f6=0	f7=0
k*MgFe2O4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-341460			(кал-моль-К)			
298- 665 K	f1=123.725	f2=40.0201	f3=-.00479	f4=1.52989	f5=17.8	f6=0	f7=0
665- 1230 K	f1=65.098	f2=21.0601	f3=0	f4=1.03201	f5=222.903	f6=0	f7=0
1230- 6000 K	f1=146.597	f2=45.4002	f3=0	f4=.6536	f5=0	f6=0	f7=0
k*Mg2B6O11	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-127261			(кал-моль-К)			
298- 1330 K	f1=241.835	f2=80.7101	f3=-.01179	f4=3.29822	f5=114.653	f6=0	f7=0
1330- 6000 K	f1=324.2	f2=109.9	f3=0	f4=2.11519	f5=0	f6=0	f7=0
k*MgB6O10	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-22318			(кал-моль-К)			
298- 1270 K	f1=230.755	f2=73.2301	f3=-.000013	f4=1.15139	f5=99.453	f6=0	f7=0
1270- 6000 K	f1=311.674	f2=97.0002	f3=0	f4=-1.2921	f5=0	f6=0	f7=0
k*MgB4O7	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-803700			(кал-моль-К)			
298- 1268 K	f1=175.413	f2=56.8001	f3=-.000011	f4=.911557	f5=76.803	f6=0	f7=0
1268- 6000 K	f1=236.536	f2=75.0002	f3=0	f4=-.838199	f5=0	f6=0	f7=0
k*Mg3B2O6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-795660			(кал-моль-К)			
298- 1683 K	f1=145.447	f2=47.7201	f3=-.004515	f4=1.78693	f5=69.652	f6=0	f7=0
1683- 6000 K	f1=213.122	f2=70.6002	f3=0	f4=-.79491	f5=0	f6=0	f7=0

AuCl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=44830			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=82.652	f2=8.9301	f3=-.00017	f4=.06053	f5=0	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=82.65	f2=8.9203	f3=0	f4=.0569	f5=0	f6=0	f7=0
k*AlP	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39800			(кал-моль-К)			
298- 2272 K	f1=36.747	f2=11.48	f3=-.00101,	f4=.41536	f5=6.17	f6=0	f7=0
2272- 6000 K	f1=48.2865	f2=14.285	f3=0	f4=-.948	f5=0	f6=0	f7=0
k*Al2SiO5	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-618800			(кал-моль-К)			
298- 2080 K	f1=127.164	f2=45.32	f3=-.008	f4=1.89783	f5=11.7	f6=0	f7=0
2080- 6000 K	f1=134.775	f2=49.8173	f3=0	f4=2.25017	f5=0	f6=0	f7=0
k*As2O4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-196220			(кал-моль-К)			
298- 1200 K	f1=111.077	f2=33.0001	f3=-.00171	f4=.60607	f5=22.404	f6=0	f7=0
1200- 6000 K	f1=141.799	f2=42.1302	f3=0	f4=-.4494	f5=0	f6=0	f7=0
As	DH(298)-[H(298)-H(0)]=67519			(кал-моль-К)			
298- 2400 K	f1=53.97	f2=4.9201	f3=.00001	f4=-.0019	f5=.302	f6=0	f7=0
2400- 6000 K	f1=54.175	f2=5.0643	f3=0	f4=.0155	f5=0	f6=0	f7=0
Au	DH(298)-[H(298)-H(0)]=86239			(кал-моль-К)			
298- 3000 K	f1=54.377	f2=4.4601	f3=.00017	f4=-.02448	f5=2.401	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=54.377	f2=4.4604	f3=.00021	f4=-.0246	f5=2.4	f6=0	f7=0
k*Au	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-1434			(кал-моль-К)			
298- 1338 K	f1=25.175	f2=5.6601	f3=0	f4=.03078	f5=6.203	f6=0	f7=0
1338- 6000 K	f1=30.469	f2=7.0002	f3=0	f4=-.2059	f5=0	f6=0	f7=0
k*MgCrO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-318300			(кал-моль-К)			
298- 963 K	f1=103.004	f2=31.9601	f3=-.003475	f4=1.21252	f5=30.3	f6=0	f7=0
963- 6000 K	f1=117.042	f2=37.8001	f3=0	f4=1.4218	f5=0	f6=0	f7=0
k*MgB6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-22400			(кал-моль-К)			
298- 2450 K	f1=112.464	f2=43.0301	f3=-.009535	f4=1.02885	f5=7.452	f6=0	f7=0
2450- 6000 K	f1=133.761	f2=46.4003	f3=0	f4=-1.7196	f5=0	f6=0	f7=0
k*Mn2SiO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-419000			(кал-моль-К)			
298- 1620 K	f1=128.976	f2=38.0201	f3=-.00372	f4=.863356	f5=23.303	f6=0	f7=0
1620- 6000 K	f1=166.222	f2=58.1002	f3=0	f4=1.3389	f5=0	f6=0	f7=0
k*MnSiO3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-319110			(кал-моль-К)			
298- 1559 K	f1=83.075	f2=26.4201	f3=-.00308	f4=.668259	f5=19.403	f6=0	f7=0
1559- 6000 K	f1=100.38	f2=32.2102	f3=0	f4=.099899	f5=0	f6=0	f7=0
k*MnSi	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-20460			(кал-моль-К)			
298- 1543 K	f1=39.111	f2=11.7901	f3=-.000765	f4=.23024	f5=15.253	f6=0	f7=0
1543- 6000 K	f1=59.32	f2=18.9002	f3=0	f4=-.4797	f5=0	f6=0	f7=0
k*Mn5Si3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-74140			(кал-моль-К)			
298- 1573 K	f1=170.771	f2=48.1301	f3=-.00234	f4=.76479	f5=64.703	f6=0	f7=0
1573- 6000 K	f1=241.624	f2=77.9002	f3=0	f4=-.133101	f5=0	f6=0	f7=0

```
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Mn3S1        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-30635          (кал-моль-К)
   298-  950 K  f1=79.852   f2=24.1101  f3=-.00176  f4=.478389  f5=62.25    f6=0    f7=0
   950- 1348 K  f1=43.15    f2=.8482    f3=.056954  f4=-2.41116 f5=123.903  f6=0    f7=0
  1348- 6000 K  f1=120.741  f2=40.5202  f3=0        f4=.520299  f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*MnS12        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-22280          (кал-моль-К)
   298- 1433 K  f1=54.403   f2=17.2001  f3=-.00156  f4=.394149  f5=5.503    f6=0    f7=0
  1433- 6000 K  f1=57.3998  f2=18.6253  f3=0        f4=.463608  f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Mn23C6       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-99205          (кал-моль-К)
   298- 1283 K  f1=564.165  f2=158.92   f3=-.01276  f4=2.72129  f5=224.753  f6=0    f7=0
  1283- 6000 K  f1=783.18   f2=215      f3=0        f4=-7.0041  f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Mo3S1        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-27350          (кал-моль-К)
   298- 2303 K  f1=75.4     f2=20.5201  f3=.000039  f4=.298     f5=27.102   f6=0    f7=0
  2303- 6000 K  f1=97.756   f2=33.0003  f3=0        f4=.8072    f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Mo5S13       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-68000          (кал-моль-К)
   298- 2453 K  f1=134.066  f2=43.8001  f3=-.00143  f4=1.43852  f5=42.001   f6=0    f7=0
  2453- 6000 K  f1=167.427  f2=64.0003  f3=0        f4=2.7398   f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Mo2S3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-96260          (кал-моль-К)
   298- 1390 K  f1=77.369   f2=20.5001  f3=0        f4=.27443   f5=44.503   f6=0    f7=0
  1390- 6000 K  f1=103.129  f2=33.0002  f3=0        f4=.9822    f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
```



```
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*MoC          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-24000          (кал-моль-К)
   298- 2873 K  f1=37.185   f2=10.5801  f3=-.001104 f4=.397559  f5=9.501    f6=0    f7=0
  2873- 6000 K  f1=53.813   f2=16.0003  f3=0        f4=-1.6572  f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*MnP          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-28955          (кал-моль-К)
   298- 1420 K  f1=38.772   f2=10.7501  f3=0        f4=.13596   f5=12.503   f6=0    f7=0
  1420- 6000 K  f1=52.223   f2=14.3002  f3=0        f4=-.538    f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*MnFe2O4      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-298434         (кал-моль-К)
   298- 1843 K  f1=113.321  f2=34.5901  f3=-.002215 f4=.70721   f5=102.652  f6=0    f7=0
  1843- 6000 K  f1=183.338  f2=72.3003  f3=0        f4=3.0315   f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*MnAl2O4      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-507058         (кал-моль-К)
   298- 2123 K  f1=114.631  f2=36.5701  f3=-.000385 f4=.705422  f5=30.952   f6=0    f7=0
  2123- 6000 K  f1=149.961  f2=49.5403  f3=0        f4=-1.1347  f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
 NdSe          DH(298)-[H(298)-H(0)]=34232           (кал-моль-К)
   298- 2000 K  f1=87.977   f2=8.9121   f3=-.000219 f4=.05356   f5=.082     f6=0    f7=0
  2000- 6000 K  f1=88.025   f2=8.9303   f3=0        f4=.0518    f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
 NdTe          DH(298)-[H(298)-H(0)]=54647           (кал-моль-К)
   298- 2000 K  f1=90.219   f2=8.9351   f3=-.00012  f4=.03905   f5=.024     f6=0    f7=0
  2000- 6000 K  f1=90.233   f2=8.9383   f3=0        f4=.376     f5=0        f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
```

NdS	DH(298)-[H(298)-H(0)]=28720			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=83.352	f2=8.8751	f3=-.000304	f4=.05705	f5=.179	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=83.464	f2=8.9303	f3=0	f4=.0579	f5=0	f6=0	f7=0
NdI3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-79460			(кал-моль-К)			
298- 2000 K	f1=167.368	f2=20.2001	f3=0	f4=.05597	f5=0	f6=0	f7=0
2000- 6000 K	f1=167.367	f2=20.2003	f3=0	f4=.056	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdBr3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-215800			(кал-моль-К)			
298- 955 K	f1=82.118	f2=22.4321	f3=-.000117	f4=.12933	f5=32.97	f6=0	f7=0
955- 6000 K	f1=119.535	f2=37.0301	f3=0	f4=.12971	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdSb	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-73390			(кал-моль-К)			
298- 2400 K	f1=54.632	f2=11.7101	f3=0	f4=.01605	f5=6.852	f6=0	f7=0
2400- 6000 K	f1=65.792	f2=14.9003	f3=0	f4=-1.1754	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdSe	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-100890			(кал-моль-К)			
298- 2423 K	f1=49.678	f2=11.3501	f3=0	f4=.0559	f5=7.502	f6=0	f7=0
2423- 6000 K	f1=59.393	f2=14.9903	f3=0	f4=-.6075	f5=0	f6=0	f7=0
k*Nd2Se3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-232128			(кал-моль-К)			
298- 1828 K	f1=128.225	f2=30.1101	f3=0	f4=.19936	f5=16.752	f6=0	f7=0
1828- 6000 K	f1=150.987	f2=36.2302	f3=0	f4=-1.5007	f5=0	f6=0	f7=0

k*NdTe	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-74900			(кал-моль-К)			
298- 2220 K	f1=51.918	f2=11.5601	f3=0	f4=.06098	f5=7.302	f6=0	f7=0
2220- 6000 K	f1=74.885	f2=36.5602	f3=0	f4=3.6753	f5=0	f6=0	f7=0
k*Nd2Te3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-197507			(кал-моль-К)			
298- 1750 K	f1=136.797	f2=30.7301	f3=0	f4=.17989	f5=16.702	f6=0	f7=0
1750- 6000 K	f1=146.973	f2=36.5602	f3=0	f4=.6887	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdS	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-111320			(кал-моль-К)			
298- 2473 K	f1=44.76	f2=11.0401	f3=0	f4=.05588	f5=10.002	f6=0	f7=0
2473- 6000 K	f1=54.052	f2=15.9903	f3=0	f4=.0799	f5=0	f6=0	f7=0
k*Nd2S3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-275159			(кал-моль-К)			
298- 2473 K	f1=114.529	f2=28.3301	f3=0	f4=.24251	f5=15.951	f6=0	f7=0
2473- 6000 K	f1=131.395	f2=36.2203	f3=0	f4=-.226801	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdP	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-87545			(кал-моль-К)			
298- 2932 K	f1=47.967	f2=11.3101	f3=0	f4=.03788	f5=6.001	f6=0	f7=0
2932- 6000 K	f1=54.01	f2=14.8303	f3=0	f4=.0481	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdPO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-44300			(кал-моль-К)			
298- 1593 K	f1=100.455	f2=29.2101	f3=-.003055	f4=1.11448	f5=43.903	f6=0	f7=0
1593- 6000 K	f1=132.015	f2=42.9602	f3=0	f4=1.2055	f5=0	f6=0	f7=0

```
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*NdN          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-74400             (кал-моль-К)
   298- 3000 K   f1=35.371    f2=7.2001    f3=0          f4=-.06391   f5=13.001    f6=0        f7=0
  3000- 6000 K   f1=44.761    f2=15.0004   f3=0          f4=1.1062    f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*NdI3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-150200            (кал-моль-К)
   298- 1057 K   f1=107.942   f2=21.7151   f3=-.000074   f4=.69007    f5=42.794    f6=0        f7=0
  1057- 6000 K   f1=145.702   f2=37.2241   f3=0          f4=.8599     f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Nd2W3012     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-1187              (кал-моль-К)
   298- 1523 K   f1=341.364   f2=93.6601   f3=-.00302    f4=3.02857   f5=39.203    f6=0        f7=0
  1523- 6000 K   f1=402.408   f2=105.34    f3=0          f4=-2.0315   f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
  NdO2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-133700            (кал-моль-К)
   298- 1200 K   f1=82.782    f2=9.0001    f3=0          f4=.02707    f5=32.504    f6=0        f7=0
  1200- 6000 K   f1=96.015    f2=14.0002   f3=0          f4=.1602     f5=.7        f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
  NdC2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=127791             (кал-моль-К)
   298- 1200 K   f1=83.682    f2=9.0001    f3=0          f4=.04907    f5=32.504    f6=0        f7=0
  1200- 6000 K   f1=96.915    f2=14.0002   f3=0          f4=.1912     f5=.7        f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
  NdC4         DH(298)-[H(298)-H(0)]=161300             (кал-моль-К)
   298- 1200 K   f1=97.926    f2=16.0001   f3=0          f4=.13789    f5=35.004    f6=0        f7=0
  1200- 6000 K   f1=113.896   f2=23.4002   f3=0          f4=.5651     f5=3         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
```



```
-----------------------------------------------------------------------------------------
  NdCl3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-177290            (кал-моль-К)
   298- 2000 K   f1=139.808   f2=19.5001   f3=0          f4=.09211    f5=0         f6=0        f7=0
  2000- 6000 K   f1=139.808   f2=19.5002   f3=0          f4=.0922     f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
  NdF3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-319650            (кал-моль-К)
  2000- 6000 K   f1=127.19    f2=17.7602   f3=0          f4=.096501   f5=2.43      f6=0        f7=0
   298- 2000 K   f1=127.19    f2=17.7601   f3=0          f4=.09641    f5=2.432     f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*NdC2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-15000             (кал-моль-К)
   298- 2480 K   f1=50.453    f2=14.0001   f3=0          f4=.18319    f5=18.001    f6=0        f7=0
  2480- 6000 K   f1=65.47     f2=23.0003   f3=0          f4=.6782     f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*Nd2C3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-45650             (кал-моль-К)
   298- 1900 K   f1=75.522    f2=21.0001   f3=0          f4=.15645    f5=34.502    f6=0        f7=0
  1900- 6000 K   f1=101.59    f2=34.0002   f3=0          f4=.551      f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*NdCl3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-250680            (кал-моль-К)
   298- 1033 K   f1=79.091    f2=18.6501   f3=0          f4=.112609   f5=73.004    f6=0        f7=0
  1033- 6000 K   f1=126.556   f2=35.0002   f3=0          f4=-.177399  f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
k*NdF3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-414300            (кал-моль-К)
   298- 1647 K   f1=72.787    f2=17.9201   f3=.002424    f4=-.020209  f5=43.282    f6=0        f7=0
  1647- 6000 K   f1=117.142   f2=44.0902   f3=-.11426    f4=1.8671    f5=-5.285    f6=0        f7=0
  6000- 6000 K   f1=114.53    f2=37.1134   f3=0          f4=-.79723   f5=0         f6=0        f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------
```

k*NdAl2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-27640			(кал-моль-К)			
298- 1723 K	f1=61.206	f2=14.0001	f3=0	f4=.07674	f5=26.502	f6=0	f7=0
1723- 6000 K	f1=83.346	f2=23	f3=0	f4=-.2243	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdFeO3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-330050			(кал-моль-К)			
298- 1727 K	f1=69.061	f2=18.9501	f3=-.000368	f4=.271879	f5=98.502	f6=0	f7=0
1727- 6000 K	f1=143.154	f2=52.9502	f3=0	f4=.7237	f5=0	f6=0	f7=0
k*NdB6	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-43118			(кал-моль-К)			
298- 2723 K	f1=75.494	f2=24.0501	f3=-.002835	f4=.64183	f5=108.851	f6=0	f7=0
2723- 6000 K	f1=167.802	f2=83.2503	f3=0	f4=4.5368	f5=0	f6=0	f7=0
k*Nb5Si3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-60700			(кал-моль-К)			
298- 2752 K	f1=154.906	f2=45.199	f3=-.001796	f4=1.50014	f5=36.8	f6=0	f7=0
2752- 6000 K	f1=214.186	f2=65.46	f3=0	f4=-4.8428	f5=0	f6=0	f7=0
k*Nb4Si	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-21000			(кал-моль-К)			
298- 2720 K	f1=92.262	f2=29.4563	f3=-.004393	f4=1.18157	f5=10.111	f6=0	f7=0
2720- 6000 K	f1=114.678	f2=30.08	f3=0	f4=-3.9627	f5=0	f6=0	f7=0
k*NbAl3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39200			(кал-моль-К)			
298- 1872 K	f1=76.349	f2=23.628	f3=-.002602	f4=.88744	f5=9.797	f6=0	f7=0
1872- 6000 K	f1=93.0749	f2=27.16	f3=0	f4=-.80644	f5=0	f6=0	f7=0

k*Nb2Al	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-20000			(кал-моль-К)			
298- 2136 K	f1=59.9652	f2=19.017	f3=-.003235	f4=.78895	f5=5.819	f6=0	f7=0
2136- 6000 K	f1=71.7148	f2=20.237	f3=0	f4=-1.0681	f5=0	f6=0	f7=0
k*Nb3Al	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-18000			(кал-моль-К)			
298- 2232 K	f1=76.351	f2=23.628	f3=-.0026	f4=.88732	f5=9.797	f6=0	f7=0
2232- 6000 K	f1=93.9304	f2=27.16	f3=0	f4=-1.3776	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na3P	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-36442			(кал-моль-К)			
298- 426 K	f1=79.844	f2=23.0301	f3=-.002	f4=.46146	f5=95.87	f6=0	f7=0
426- 6000 K	f1=107.267	f2=29.0001	f3=0	f4=.22292	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na3PO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-465067			(кал-моль-К)			
298- 1817 K	f1=142.981	f2=43.1201	f3=-.004	f4=.910129	f5=40.867	f6=0	f7=0
1817- 6000 K	f1=176.117	f2=57.7403	f3=0	f4=.746799	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na4P2O7	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-769888			(кал-моль-К)			
298- 1243 K	f1=224.483	f2=69.1002	f3=-.0065	f4=1.5246	f5=104.579	f6=0	f7=0
1243- 6000 K	f1=289.79	f2=94.5603	f3=0	f4=1.569	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na3As	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-56731			(кал-моль-К)			
298- 551 K	f1=100.607	f2=28.2501	f3=-.002	f4=.51878	f5=17.79	f6=0	f7=0
551- 6000 K	f1=115.56	f2=28.9002	f3=0	f4=-.18363	f5=0	f6=0	f7=0

k*Na3P309	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-712001			(кал-моль-К)			
298- 924 K	f1=197.093	f2=61.9002	f3=-.00574	f4=1.38674	f5=221.7	f6=0	f7=0
924- 6000 K	f1=337.114	f2=110.6	f3=0	f4=.996588	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na2FP03	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-376870			(кал-моль-К)			
298- 1131 K	f1=89.336	f2=26.3001	f3=-.001323	f4=.38788	f5=137.804	f6=0	f7=0
1131- 6000 K	f1=170.491	f2=60.0002	f3=0	f4=1.2673	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na3F2P03	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-515001			(кал-моль-К)			
298- 1177 K	f1=123.099	f2=36.7001	f3=-.001713	f4=.6582	f5=157.204	f6=0	f7=0
1177- 6000 K	f1=213.753	f2=75.9003	f3=0	f4=2.0232	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na3As03	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-258300			(кал-моль-К)			
298- 1026 K	f1=133.769	f2=38.5001	f3=-.001862	f4=.64901	f5=30.104	f6=0	f7=0
1026- 6000 K	f1=166.453	f2=47.9002	f3=0	f4=-.209699	f5=0	f6=0	f7=0
k*Na3As04	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-297110			(кал-моль-К)			
298- 1063 K	f1=151.609	f2=44.0001	f3=-.00242	f4=.771671	f5=32.704	f6=0	f7=0
1063- 6000 K	f1=186.374	f2=53.5002	f3=0	f4=-.3135	f5=0	f6=0	f7=0
k*NbFe2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-11100			(кал-моль-К)			
298- 1928 K	f1=62.9752	f2=19.017	f3=-.003235	f4=.78895	f5=5.819	f6=0	f7=0
1928- 6000 K	f1-72.6191	f2=21	f3=0	f4=-.2414	f5=0	f6=0	f7=0
Os04	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-80350			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=118.222	f2=20.5501	f3=-.00191	f4=.76225	f5=24.4	f6=0	f7=0
1000- 6000 K	f1=129.152	f2=25.0481	f3=0	f4=.9298	f5=0	f6=0	f7=0
k*Os04	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-96300			(кал-моль-К)			
298- 329 K	f1=65.682	f2=16.4001	f3=-.0012	f4=.67183	f5=115.51	f6=0	f7=0
329- 6000 K	f1=97.792	f2=21.8001	f3=0	f4=.31053	f5=0	f6=0	f7=0
k*Os02	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-70500			(кал-моль-К)			
298- 923 K	f1=56.574	f2=16.7201	f3=-.001695	f4=.62303	f5=12.4	f6=0	f7=0
923- 6000 K	f1=61.689	f2=18.6201	f3=0	f4=.65607	f5=0	f6=0	f7=0
Os02	DH(298)-[H(298)-H(0)]=17400			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=78.705	f2=8.3001	f3=-.00191	f4=.39721	f5=24.4	f6=0	f7=0
1000- 6000 K	f1=89.637	f2=12.8002	f3=0	f4=.565	f5=0	f6=0	f7=0
Os03	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-67800			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=107.316	f2=16.6001	f3=-.00191	f4=.64455	f5=24.4	f6=0	f7=0
1000- 6000 K	f1=118.248	f2=21.1001	f3=0	f4=.8123	f5=0	f6=0	f7=0
Os0	DH(298)-[H(298)-H(0)]=102000			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=76.196	f2=7.6001	f3=-.00191	f4=.37635	f5=24.4	f6=0	f7=0
1000- 6000 K	f1=87.128	f2=12.1002	f3=0	f4=.5441	f5=0	f6=0	f7=0

```
------------------------------------------------------------------------------------------
OsCl4         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-24240            (кал-моль-К)
 298- 1000 K  f1=101.677  f2=12.4801  f3=0   f4=-.1046    f5=53.5    f6=0   f7=0
1000- 3000 K  f1=123.447  f2=21.9351  f3=0   f4=.3682     f5=6.226   f6=0   f7=0
3000- 6000 K  f1=127.944  f2=25.6703  f3=0   f4=.9285     f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*OsCl4       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-67295            (кал-моль-К)
 298-  370 K  f1=97.473   f2=25.2001  f3=0   f4=.15409    f5=48.01   f6=0   f7=0
 370- 6000 K  f1=118.557  f2=28.9501  f3=0   f4=-.10289   f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*OsCl3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-50130            (кал-моль-К)
 298-  800 K  f1=88.819   f2=20.8001  f3=0   f4=.20836    f5=58      f6=0   f7=0
 800- 6000 K  f1=112.257  f2=30.0801  f3=0   f4=.57958    f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*OsCl2       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-35230            (кал-моль-К)
 298- 1080 K  f1=70.012   f2=16.4001  f3=0   f4=.19859    f5=37.004  f6=0   f7=0
1080- 6000 K  f1=95.679   f2=24.4002  f3=0   f4=-.219     f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
OsCl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=107830            (кал-моль-К)
 298- 3000 K  f1=66.314   f2=6.7781   f3=0   f4=-.01174   f5=3.706   f6=0   f7=0
3000- 6000 K  f1=68.99    f2=9.0004   f3=0   f4=.3215     f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*PtCl4       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-61195            (кал-моль-К)
 298-  640 K  f1=115.15   f2=26.8001  f3=0   f4=.19201    f5=37      f6=0   f7=0
 640- 6000 K  f1=156.3    f2=31.5401  f3=0   f4=-1.45622  f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
```

```
------------------------------------------------------------------------------------------
k*PtCl3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-44830            (кал-моль-К)
 298-  708 K  f1=88.97    f2=22.2001  f3=0   f4=.2332     f5=39      f6=0   f7=0
 708- 6000 K  f1=103.588  f2=27.7201  f3=0   f4=.42855    f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*PtCl2       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-28730            (кал-моль-К)
 298-  854 K  f1=69.867   f2=16.2001  f3=0   f4=.1873     f5=31      f6=0   f7=0
 854- 6000 K  f1=82.902   f2=21.5001  f3=0   f4=.41386    f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*PtCl        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-15430            (кал-моль-К)
 298-  856 K  f1=49.817   f2=11.4001  f3=0   f4=.10916    f5=14      f6=0   f7=0
 856- 6000 K  f1=55.713   f2=13.8002  f3=0   f4=.21205    f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
PtCl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=88830             (кал-моль-К)
 298- 3000 K  f1=66.314   f2=6.7781   f3=0   f4=-.01174   f5=3.706   f6=0   f7=0
3000- 6000 K  f1=68.99    f2=9.0004   f3=0   f4=.3215     f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
PdCl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=34830             (кал-моль-К)
 298- 3000 K  f1=66.314   f2=6.7781   f3=0   f4=-.01174   f5=3.706   f6=0   f7=0
3000- 6000 K  f1=68.99    f2=9.0004   f3=0   f4=.3215     f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*PbCrO4      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-222000           (кал-моль-К)
 298- 6000 K  f1=113.635  f2=29.1001  f3=0   f4=.41719    f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
k*PbCO3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-170960           (кал-моль-К)
 298-  800 K  f1=53.916   f2=12.3901  f3=0   f4=.120219   f5=143     f6=0   f7=0
 800- 6000 K  f1=111.705  f2=35.2701  f3=0   f4=1.03545   f5=0       f6=0   f7=0
------------------------------------------------------------------------------------------
```

```
k*PbSO4        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-224835          (кал-моль-К)
   298- 1139 K   f1=51.452    f2=10.9601   f3=-.0021     f4=.1257      f5=155.004   f6=0    f7=0
  1139- 1443 K   f1=96.069    f2=15.7202   f3=0          f4=-1.7859    f5=0         f6=0    f7=0
  1443- 6000 K   f1=104.21    f2=17.3102   f3=0          f4=-2.5165    f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
 RhCl3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=12500            (кал-моль-К)
   298- 1000 K   f1=94.024    f2=12.1001   f3=0          f4=.0387      f5=31.65     f6=0    f7=0
  1000- 3000 K   f1=106.665   f2=17.5901   f3=0          f4=.3132      f5=4.201     f6=0    f7=0
  3000- 6000 K   f1=109.699   f2=20.1103   f3=0          f4=.6913      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
 RhCl2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=27010            (кал-моль-К)
   298- 1000 K   f1=86.196    f2=11.6601   f3=0          f4=.05754     f5=10.2      f6=0    f7=0
  1000- 3000 K   f1=90.226    f2=13.4102   f3=0          f4=.145       f5=1.451     f6=0    f7=0
  3000- 6000 K   f1=91.273    f2=14.2804   f3=0          f4=.2756      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
k*RhCl3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-71630           (кал-моль-К)
   298- 1243 K   f1=85.051    f2=20.5001   f3=0          f4=.21451     f5=75.003    f6=0    f7=0
  1243- 6000 K   f1=123.927   f2=39.1452   f3=0          f4=1.3733     f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
k*RhCl2        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-42230           (кал-моль-К)
   298-  943 K   f1=69.699    f2=17.0001   f3=0          f4=.2138      f5=34        f6=0    f7=0
   943- 6000 K   f1=91.518    f2=23.4101   f3=0          f4=-.11413    f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
 RhCl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=61830            (кал-моль-К)
   298- 3000 K   f1=66.314    f2=6.7781    f3=0          f4=-.01174    f5=3.706     f6=0    f7=0
  3000- 6000 K   f1=68.99     f2=9.0004    f3=0          f4=.3215      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
```



```
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
k*RhCl         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-22430           (кал-моль-К)
   298- 1000 K   f1=48.511    f2=11.7001   f3=0          f4=.11899     f5=15        f6=0    f7=0
  1000- 6000 K   f1=59.719    f2=14.7002   f3=0          f4=-.161      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
k*RuO2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-72430           (кал-моль-К)
   298- 1400 K   f1=57.384    f2=18.2901   f3=-.002895   f4=.75102     f5=13.153    f6=0    f7=0
  1400- 6000 K   f1=64.508    f2=21.7002   f3=0          f4=.9293      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
k*RuO4         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-60960           (кал-моль-К)
   298-  300 K   f1=83.965    f2=20.0001   f3=0          f4=.22001     f5=0         f6=0    f7=0
   300- 6000 K   f1=125.217   f2=33.0001   f3=0          f4=.35001     f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
k*RuCl3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-59630           (кал-моль-К)
   298-  900 K   f1=77.658    f2=20.4001   f3=0          f4=.2062      f5=69        f6=0    f7=0
   900- 6000 K   f1=107.564   f2=32.8201   f3=0          f4=.76514     f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
 RuO           DH(298)-[H(298)-H(0)]=98558            (кал-моль-К)
   298- 1000 K   f1=72.044    f2=7.5001    f3=-.00191    f4=.37337     f5=24.4      f6=0    f7=0
  1000- 6000 K   f1=82.977    f2=12.0002   f3=0          f4=.5412      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
 RuO3          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-18700           (кал-моль-К)
   298- 1000 K   f1=101.602   f2=15.6001   f3=-.00191    f4=.61475     f5=24.4      f6=0    f7=0
  1000- 6000 K   f1=112.534   f2=20.1002   f3=0          f4=.7825      f5=0         f6=0    f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------------
```

RuO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-44000			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=111.405	f2=18.1201	f3=-.00191	f4=.68984	f5=24.4	f6=0	f7=0
1000- 6000 K	f1=122.337	f2=22.6201	f3=0	f4=.8576	f5=0	f6=0	f7=0
RuCl4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-27540			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=117.677	f2=12.4801	f3=0	f4=-.1046	f5=53.5	f6=0	f7=0
1000- 3000 K	f1=139.447	f2=21.9351	f3=0	f4=.3682	f5=6.226	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=143.944	f2=25.6703	f3=0	f4=.9285	f5=0	f6=0	f7=0
RuCl3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=9900			(кал-моль-К)			
298- 1000 K	f1=123.524	f2=12.1001	f3=0	f4=.0387	f5=31.65	f6=0	f7=0
1000- 3000 K	f1=136.165	f2=17.5901	f3=0	f4=.3132	f5=4.201	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=139.199	f2=20.1103	f3=0	f4=.6913	f5=0	f6=0	f7=0
RuCl	DH(298)-[H(298)-H(0)]=73830			(кал-моль-К)			
298- 3000 K	f1=66.314	f2=6.7781	f3=0	f4=-.01174	f5=3.706	f6=0	f7=0
3000- 6000 K	f1=68.99	f2=9.0004	f3=0	f4=.3215	f5=0	f6=0	f7=0
k*Sm2C3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-46300			(кал-моль-К)			
298- 2307 K	f1=111.795	f2=30.0001	f3=-.00215	f4=.68289	f5=23.182	f6=0	f7=0
2307- 6000 K	f1=132.271	f2=40.6003	f3=0	f4=.77	f5=0	f6=0	f7=0
k*SmC2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-25350			(кал-моль-К)			
298- 2500 K	f1=65.342	f2=18.4001	f3=-.001075	f4=.39478	f5=11.601	f6=0	f7=0
2500- 6000 K	f1=76.076	f2=24.1703	f3=0	f4=.4317	f5=0	f6=0	f7=0

k*SmAl2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-63160			(кал-моль-К)			
298- 1073 K	f1=70.086	f2=16.2201	f3=-.000225	f4=.27388	f5=12.854	f6=0	f7=0
1073- 6000 K	f1=78.043	f2=18.5301	f3=0	f4=.1191	f5=0	f6=0	f7=0
k*SmAl4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-72940			(кал-моль-К)			
298- 1033 K	f1=98.595	f2=26.8001	f3=-.000255	f4=.45575	f5=18.004	f6=0	f7=0
1033- 6000 K	f1=108.9	f2=30.0002	f3=0	f4=.3313	f5=0	f6=0	f7=0
k*Sr2SiO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-555435			(кал-моль-К)			
298- 2598 K	f1=122.957	f2=36.8001	f3=-.00376	f4=.805249	f5=33.501	f6=0	f7=0
2598- 6000 K	f1=181.857	f2=54.1003	f3=0	f4=-6.1925	f5=0	f6=0	f7=0
k*Sr3SiO5	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-716190			(кал-моль-К)			
298- 2443 K	f1=160.078	f2=47.0201	f3=-.00407	f4=1.08179	f5=42.151	f6=0	f7=0
2443- 6000 K	f1=241.236	f2=67.4803	f3=0	f4=-9.2018	f5=0	f6=0	f7=0
k*ScF3	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-399490			(кал-моль-К)			
298- 1825 K	f1=79.3953	f2=23.75	f3=-.001125	f4=.442113	f5=8.85	f6=0	f7=0
1825- 6000 K	f1=95.2598	f2=30	f3=0	f4=-.224351	f5=0	f6=0	f7=0
k*ScF2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-218793			(кал-моль-К)			
298- 1568 K	f1=57.5531	f2=16.5	f3=-.00036	f4=.252559	f5=18.045	f6=0	f7=0
1568- 6000 K	f1=73.7903	f2=21.5	f3=0	f4=-.399487	f5=0	f6=0	f7=0
ScF	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-35336			(кал-моль-К)			
298- 3000 K	f1=73.4534	f2=8.35747	f3=-.000376	f4=.064082	f5=3.71607	f6=-5.16091	f7=3.38274

```
--------------------------------------------------------------------------------
 ScF2          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-156317          (кал-моль-К)
  298- 3000 K   f1=96.5491  f2=13.5054  f3=-.001249 f4=.204967  f5=1.96607  f6=-2.18474 f7=1.19617
--------------------------------------------------------------------------------
 ScF3          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-301474          (кал-моль-К)
  298- 3000 K   f1=112.781  f2=18.6369  f3=-.001968 f4=.344021  f5=6.81674  f6=-8.5343  f7=5.18578
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScCl2        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-147208          (кал-моль-К)
  298- 1710 K   f1=61.2531  f2=16.5     f3=-.00036  f4=.211059  f5=18.045   f6=0        f7=0
 1710- 6000 K   f1=78.1955  f2=22.32    f3=0        f4=-.402881 f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScCl3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-225446          (кал-моль-К)
  298- 1240 K   f1=84.3848  f2=22.864   f3=-.000872 f4=.321577  f5=18.4     f6=0        f7=0
 1240- 6000 K   f1=111.924  f2=32       f3=0        f4=-.452534 f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
 ScCl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=24659            (кал-моль-К)
  298- 3000 K   f1=78.4094  f2=9.07191  f3=-.000378 f4=.070395  f5=-.962701 f6=1.44671  f7=-.988166
--------------------------------------------------------------------------------
 ScCl2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-78123           (кал-моль-К)
  298- 3000 K   f1=103.477  f2=13.5675  f3=-.000465 f4=.125707  f5=2.28882  f6=-3.27934 f7=2.19429
--------------------------------------------------------------------------------
 Sc2Cl6        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-373560          (кал-моль-К)
  298- 6000 K   f1=231.098  f2=43.71    f3=-.0022   f4=.595377  f5=1.315    f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScO2H2Cl     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-307410          (кал-моль-К)
  298- 1340 K   f1=105.697  f2=33       f3=-.0011   f4=.64605   f5=33.585   f6=0        f7=0
 1340- 6000 K   f1=136.978  f2=42.525   f3=0        f4=-.38547  f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
```

```
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScOCl        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-236595          (кал-моль-К)
  298- 1197 K   f1=54.3881  f2=16.5     f3=-.00036  f4=.292359  f5=18.045   f6=0        f7=0
 1197- 6000 K   f1=69.8826  f2=20.82    f3=0        f4=-.209096 f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
 ScOCl         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-99053           (кал-моль-К)
  298- 6000 K   f1=92.3906  f2=12.63    f3=-.000865 f4=.137456  f5=6        f6=0        f7=0
  298- 6000 K   f1=92.3906  f2=12.63    f3=-.000865 f4=.137456  f5=6        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScO3H3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-330730          (кал-моль-К)
  298- 1355 K   f1=116.93   f2=38.5     f3=-.00135  f4=.849316  f5=38.75    f6=0        f7=0
 1355- 6000 K   f1=152.923  f2=49.23    f3=0        f4=-.420155 f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
 ScCl3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-162880          (кал-моль-К)
  298- 6000 K   f1=127.776  f2=20.075   f3=-.0011   f4=.244644  f5=.6575    f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScN          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-69716           (кал-моль-К)
  298- 2923 K   f1=36.5909  f2=11.59    f3=-.00104  f4=.269042  f5=6.15     f6=0        f7=0
 2923- 6000 K   f1=46.2658  f2=19.71    f3=0        f4=.882251  f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
 Sc3Cl9        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-584633          (кал-моль-К)
  298- 6000 K   f1=350.267  f2=73.65    f3=-.0033   f4=1.3647   f5=1.9725   f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
k*ScH2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-51710           (кал-моль-К)
  298- 1273 K   f1=51.8854  f2=16.5     f3=-.00036  f4=.32645   f5=13.05    f6=0        f7=0
 1273- 6000 K   f1=66.604   f2=21.37    f3=0        f4=-.060734 f5=0        f6=0        f7=0
--------------------------------------------------------------------------------
```

```
k*ScAlO3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-574856            (кал-моль-К)
  298- 2143 K   f1=81.3011  f2=24.325   f3=-.001705 f4=.475671  f5=24.725   f6=0   f7=0
 2143- 6000 K   f1=109.581  f2=37.55    f3=0        f4=-.091606 f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*CaSc2O4       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-750227            (кал-моль-К)
  298- 2383 K   f1=115.169  f2=34.74    f3=-.00078  f4=.604739  f5=33.6     f6=0   f7=0
 2383- 6000 K   f1=152.117  f2=53.9     f3=0        f4=.253381  f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*Sc2Al         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-22310             (кал-моль-К)
  298- 1468 K   f1=51.6619  f2=12.28    f3=0        f4=.182987  f5=28.2     f6=0   f7=0
 1468- 6000 K   f1=75.2916  f2=22.13    f3=0        f4=.09625   f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*ScAl3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-59748             (кал-моль-К)
  298- 1593 K   f1=62.7444  f2=14.87    f3=0        f4=.221516  f5=37.375   f6=0   f7=0
 1593- 6000 K   f1=94.794   f2=28.9     f3=0        f4=.170049  f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*ScAl2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-69530             (кал-моль-К)
  298- 1693 K   f1=51.2872  f2=12.48    f3=0        f4=.185927  f5=24.8     f6=0   f7=0
 1693- 6000 K   f1=73.7322  f2=22.46    f3=0        f4=.097712  f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*ScAl          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-31237             (кал-моль-К)
  298- 1573 K   f1=39.2128  f2=9.95     f3=0        f4=.148131  f5=15       f6=0   f7=0
 1573- 6000 K   f1=53.0446  f2=15.73    f3=0        f4=.025175  f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
```

```
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*ScCO3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-264070            (кал-моль-К)
  298- 1540 K   f1=89.0588  f2=27.5     f3=-.000855 f4=.435103  f5=28.4     f6=0   f7=0
 1540- 6000 K   f1=118.269  f2=38.9     f3=0        f4=-.110935 f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*ScSi          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-39902             (кал-моль-К)
  298- 1746 K   f1=44.0794  f2=13       f3=-.001    f4=.294288  f5=4.475    f6=0   f7=0
 1746- 6000 K   f1=52.2449  f2=15.65    f3=0        f4=-.193198 f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*Sc5Si3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-176826            (кал-моль-К)
  298- 1760 K   f1=175.145  f2=52.15    f3=-.004    f4=1.18771  f5=26.78    f6=0   f7=0
 1760- 6000 K   f1=194.25   f2=59.7     f3=0        f4=.940517  f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*ScC           DH(298)-[H(298)-H(0)]=-16913             (кал-моль-К)
  298- 2073 K   f1=40.4019  f2=11       f3=-.000113 f4=.138498  f5=12.865   f6=0   f7=0
 2073- 6000 K   f1=53.598   f2=17.38    f3=0        f4=.036432  f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
  ScC4          DH(298)-[H(298)-H(0)]=191200             (кал-моль-К)
  298- 1000 K   f1=95.3267  f2=12.48    f3=0        f4=-.010586 f5=53.5     f6=0   f7=0
 1000- 3000 K   f1=117.098  f2=21.935   f3=0        f4=.462164  f5=6.225    f6=0   f7=0
 3000- 6000 K   f1=-200879  f2=25       f3=0        f4=30150.8  f5=335000   f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
k*Sr6Bi2O9      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-102206            (кал-моль-К)
  298- 1238 K   f1=343.313  f2=95.4591  f3=-.003824 f4=1.52706  f5=81.6206  f6=0   f7=0
 1238- 6000 K   f1=449.514  f2=127.797  f3=0        f4=-2.03708 f5=0        f6=0   f7=0
-------------------------------------------------------------------------------------------
```

```
k*Sr3B1206      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-594759          (кал-моль-К)
   298- 1483 K   f1=221.117   f2=60.8032   f3=-.002223 f4=.933698   f5=55.9275   f6=0    f7=0
  1483- 6000 K   f1=292.214   f2=85.2296   f3=0        f4=-1.48158 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr2B1205      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-453493          (кал-моль-К)
   298- 1213 K   f1=156.925   f2=49.2353   f3=-.001709 f4=1.11732   f5=475.622   f6=0    f7=0
  1213- 6000 K   f1=318.317   f2=67.0652   f3=0        f4=-6.91308 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr18B122051     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-437506          (кал-моль-К)
   298- 1076 K   f1=1819.69   f2=495.245   f3=-.016695 f4=7.32038   f5=491.158   f6=0    f7=0
  1076- 6000 K   f1=2378.17   f2=663.72    f3=0        f4=-6.8272   f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr6B114027     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-19416           (кал-моль-К)
   298-  922 K   f1=935.567   f2=252.104   f3=-.007696 f4=3.57927   f5=264.699   f6=0    f7=0
   922- 6000 K   f1=1230.75   f2=332.697   f3=0        f4=-3.75663 f5=0         f6=0    f7=0

k*SrB1407       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-443072          (кал-моль-К)
   298-  800 K   f1=238.067   f2=63.7669   f3=-.00184  f4=.88362    f5=70.1483   f6=0    f7=0
   800- 6000 K   f1=312.66    f2=82.8874   f3=0        f4=-.794419 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr2B16011     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-743082          (кал-моль-К)
   298-  864 K   f1=377.648   f2=101.434   f3=-.002988 f4=1.42039   f5=108.15    f6=0    f7=0
   864- 6000 K   f1=496.116   f2=132.816   f3=0        f4=-1.40298 f5=0         f6=0    f7=0
```



```
k*SrB1204       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-299556          (кал-моль-К)
   298- 1213 K   f1=139.462   f2=37.6674   f3=-.001183 f4=.54034    f5=39.3165   f6=0    f7=0
  1213- 6000 K   f1=185.044   f2=52.0556   f3=0        f4=-.738286 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr8B110023     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-19605           (кал-моль-К)
   298- 1070 K   f1=819.743   f2=223.017   f3=-.007493 f4=3.29172   f5=221.798   f6=0    f7=0
  1070- 6000 K   f1=1079.74   f2=298.758   f3=0        f4=-3.94596 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr8B12011     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-130791          (кал-моль-К)
   298- 1335 K   f1=424.819   f2=118.595   f3=-.004888 f4=1.92408   f5=99.0681   f6=0    f7=0
  1335- 6000 K   f1=556.414   f2=160.182   f3=0        f4=-2.73527 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr5B16014     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-119615          (кал-моль-К)
   298- 1213 K   f1=494.043   f2=135.254   f3=-.004589 f4=2.02077   f5=134.561   f6=0    f7=0
  1213- 6000 K   f1=654.787   f2=185.325   f3=0        f4=-2.72303 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr6B12011     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-106604          (кал-моль-К)
   298- 1238 K   f1=343.313   f2=95.4591   f3=-.003824 f4=1.52706   f5=81.6206   f6=0    f7=0
  1238- 6000 K   f1=449.514   f2=127.797   f3=0        f4=-2.03708 f5=0         f6=0    f7=0

k*Sr6B14015     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-125546          (кал-моль-К)
   298- 1200 K   f1=442.147   f2=121.582   f3=-.004469 f4=1.86829   f5=111.855   f6=0    f7=0
  1200- 6000 K   f1=581.133   f2=163.91    f3=0        f4=-2.46702 f5=0         f6=0    f7=0
```

```
k*SrCuO2        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-190169          (кал-моль-К)
  298- 1536 K   f1=78.4442   f2=23.0713   f3=-.001508 f4=.426862   f5=16.795   f6=0          f7=0
 1536- 6000 K   f1=89.7776   f2=30.067    f3=0        f4=1.08552   f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Sr2CuO3       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-341263          (кал-моль-К)
  298- 1503 K   f1=120.648   f2=35.3897   f3=-.002058 f4=.640061   f5=24.6726  f6=0          f7=0
 1503- 6000 K   f1=156.084   f2=45.8414   f3=0        f4=-1.16537  f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Sr14Cu24O41     DH(298)-[H(298)-H(0)]=-318168          (кал-моль-К)
  298- 1229 K   f1=1547.85   f2=456.655   f3=-.029027 f4=8.67351   f5=379.972  f6=0          f7=0
 1229- 6000 K   f1=2012.18   f2=575.766   f3=0        f4=-12.2015  f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*SrCu2O2       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-194505          (кал-моль-К)
  298- 1513 K   f1=104.901   f2=28.7286   f3=-.002211 f4=.506793   f5=8.74763  f6=25.9725    f7=0
 1513- 6000 K   f1=134.708   f2=38.8146   f3=0        f4=-.845504  f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*ThC           DH(298)-[H(298)-H(0)]=-8770            (кал-моль-К)
  298- 2898 K   f1=40.786    f2=12.4301   f3=-.00124  f4=.28495    f5=9.351    f6=0          f7=0
 2898- 6000 K   f1=49.994    f2=17.8203   f3=0        f4=.3322     f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Ta2C          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-49560           (кал-моль-К)
  298- 3773 K   f1=57.264    f2=15.8801   f3=-.001025 f4=.32081    f5=16.651   f6=0          f7=0
 3773- 6000 K   f1.69.518    f2=28.43     f3=0        f4=2.6804    f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
```



```
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Ta2Si         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-33596           (кал-моль-К)
  298- 2733 K   f1=67.116    f2=17.3001   f3=-.0007   f4=.21447    f5=13.001   f6=0          f7=0
 2733- 6000 K   f1=87.867    f2=24.4004   f3=0        f4=-1.9713   f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*Ta5Si3        DH(298)-[H(298)-H(0)]=-85570           (кал-моль-К)
  298- 2773 K   f1=170.959   f2=42.9501   f3=-.001065 f4=.43591    f5=46.751   f6=0          f7=0
 2773- 6000 K   f1=236.561   f2=68.8504   f3=0        f4=-4.9527   f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*TaSi2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-31345           (кал-моль-К)
  298- 2473 K   f1=60.239    f2=17.5101   f3=-.001083 f4=.31814    f5=9.217    f6=0          f7=0
 2473- 6000 K   f1=82.683    f2=22.0303   f3=0        f4=-3.1115   f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*TaFe2         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-17423           (кал-моль-К)
  298- 2048 K   f1=63.835    f2=16.0001   f3=0        f4=.14248    f5=31.502   f6=0          f7=0
 2048- 6000 K   f1=143.18    f2=28.9003   f3=0        f4=-10.5969  f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*TiAl3         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-38766           (кал-моль-К)
  298- 1613 K   f1=69.476    f2=19.6471   f3=0        f4=.23842    f5=33.253   f6=0          f7=0
 1613- 6000 K   f1=99.583    f2=30.3702   f3=0        f4=-.5971    f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
k*V2C           DH(298)-[H(298)-H(0)]=-35400           (кал-моль-К)
  298- 2460 K   f1=42.708    f2=11.2401   f3=-.0012   f4=.427259   f5=13.252   f6=0          f7=0
 2460- 6000 K   f1=62.635    f2=17.7203   f3=0        f4=-1.4423   f5=0        f6=0          f7=0
-----------------------------------------------------------------------------------------------
```

```
--------------------------------------------------------------------------------------
k*W5Si3          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-40670          (кал-моль-К)
  298- 2593 K   f1=158.902   f2=42.9441   f3=-.001061 f4=.55555    f5=46.846    f6=0   f7=0
 2593- 6000 K   f1=230.836   f2=67.2104   f3=0        f4=-6.4583   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*WSi2           DH(298)-[H(298)-H(0)]=-24712          (кал-моль-К)
  298- 2433 K   f1=54.439    f2=16.2121   f3=-.000728 f4=.2925     f5=13.197    f6=0   f7=0
 2433- 6000 K   f1=81.215    f2=22.6103   f3=0        f4=-3.244    f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*ZnCO3          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-198751         (кал-моль-К)
  500- 6000 K   f1=82.564    f2=25.7518   f3=0        f4=.51079    f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*ZnSO4          DH(298)-[H(298)-H(0)]=-238667         (кал-моль-К)
  298- 1027 K   f1=38.483    f2=9.6001    f3=-.002854 f4=.197771   f5=148.505   f6=0   f7=0
 1027- 1500 K   f1=66.229    f2=18.2402   f3=0        f4=-.0522    f5=90.883    f6=0   f7=0
 1500- 6000 K   f1=117.954   f2=45.5051   f3=0        f4=1.99267   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*ZrSiO4         DH(298)-[H(298)-H(0)]=-487262         (кал-моль-К)
  298- 2078 K   f1=93.599    f2=31.4801   f3=-.00404  f4=.870462   f5=19.602    f6=0   f7=0
 2078- 6000 K   f1=113.416   f2=39.4502   f3=0        f4=.181402   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*YCl3           DH(298)-[H(298)-H(0)]=-237411         (кал-моль-К)
  298-  994 K   f1=93.932    f2=25.0271   f3=-.001448 f4=.3753     f5=3.85      f6=0   f7=0
  994- 6000 K   f1=112.092   f2=32.4361   f3=0        f4=.294631   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
```

```
--------------------------------------------------------------------------------------
k*YBa2Cu3O6      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-630057         (кал-моль-К)
  298- 1373 K   f1=252.186   f2=73.4896   f3=-.003133 f4=1.30164   f5=91.157    f6=0   f7=0
 1373- 6000 K   f1=290.493   f2=86.5489   f3=0        f4=1.29788   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*YBa2Cu3O7      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-659038         (кал-моль-К)
  298- 1288 K   f1=257.01    f2=75.3563   f3=-.005073 f4=1.4224    f5=65.0934   f6=0   f7=0
 1288- 6000 K   f1=320.451   f2=99.9285   f3=0        f4=.778088   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*Y2Ba4Cu7O15    DH(298)-[H(298)-H(0)]=-680819         (кал-моль-К)
  298- 1190 K   f1=256.781   f2=72.9256   f3=-.002637 f4=1.14829   f5=101.052   f6=0   f7=0
 1190- 6000 K   f1=315.789   f2=99.57     f3=0        f4=2.28439   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*YBa2Cu4O8      DH(298)-[H(298)-H(0)]=-702427         (кал-моль-К)
  298- 1110 K   f1=293.075   f2=85.2583   f3=-.005075 f4=1.5496    f5=54.6607   f6=0   f7=0
 1110- 6000 K   f1=333.113   f2=106.549   f3=0        f4=2.92806   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*Y2Ba8Cu6O17    DH(298)-[H(298)-H(0)]=-931722         (кал-моль-К)
  298- 1170 K   f1=293.033   f2=74.7994   f3=-.000512 f4=.633516   f5=49.0799   f6=0   f7=0
 1170- 6000 K   f1=348.829   f2=85.5403   f3=0        f4=-2.53084  f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
k*Y2BaCuO5       DH(298)-[H(298)-H(0)]=-656632         (кал-моль-К)
  298- 1543 K   f1=171.776   f2=49.2592   f3=-.002501 f4=.828361   f5=42.0651   f6=0   f7=0
 1543- 6000 K   f1=201.303   f2=62.6196   f3=0        f4=1.11026   f5=0         f6=0   f7=0
--------------------------------------------------------------------------------------
```

k*YCuO2	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-251979			(кал-моль-К)			
298- 1843 K	f1=77.171	f2=22.2037	f3=-.000962	f4=.368905	f5=19.5507	f6=0	f7=0
1843- 6000 K	f1=98.1723	f2=30.0192	f3=0	f4=-.406796	f5=0	f6=0	f7=0
k*Y2Cu2O5	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-536846			(кал-моль-К)			
298- 1428 K	f1=163.703	f2=48.1956	f3=-.00217	f4=.876728	f5=50.0121	f6=0	f7=0
1428- 6000 K	f1=192.692	f2=63.3701	f3=0	f4=1.95924	f5=0	f6=0	f7=0
k*Y2BaO4	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-612245			(кал-моль-К)			
298- 1673 K	f1=137.442	f2=39.3524	f3=-.002428	f4=.685185	f5=24.534	f6=0	f7=0
1673- 6000 K	f1=153.489	f2=47.4117	f3=0	f4=1.08356	f5=0	f6=0	f7=0
k*Y2Ba4O7	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-10448			(кал-моль-К)			
298- 1413 K	f1=282.894	f2=80.134	f3=-.006267	f4=1.46408	f5=29.3978	f6=0	f7=0
1413- 6000 K	f1=308.039	f2=92.4357	f3=0	f4=1.85505	f5=0	f6=0	f7=0
k*Y4Ba3O9	DH(298)-[H(298)-H(0)]=-137014			(кал-моль-К)			
298- 2433 K	f1=328.378	f2=94.1087	f3=-.005367	f4=1.63724	f5=57.6364	f6=0	f7=0
2433- 6000 K	f1=392.156	f2=121.936	f3=0	f4=-.920609	f5=0	f6=0	f7=0

ОГЛАВЛЕНИЕ

Приложения

Научное издание

Моисеев Герман Константинович
Ватолин Николай Анатольевич
Маршук Лариса Александровна
Ильиных Нина Иосифовна

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИВЕДЕННОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(альтернативный банк данных АСТРА. OWN)

Рекомендовано к изданию
Ученым советом
Института металлургии и НИСО УрО РАН
по плану выпуска 1997 г.

Редактор **А. И. Пономарева**
Технический редактор **Е. М. Бородулина**
Корректоры **Г. Н. Старкова, Н. В. Каткова**

ЛР № 020764 от 23.03.93 г.

НИСО УрО РАН № 120(96)—69. Сдано в набор 08.01.97. Подписано в печать 11.06.97.
Формат 60x84 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Гарнитура Таймс
Усл. печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 200. Заказ 51.

620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. УрО РАН.
Отпечатано в типографии УрО РАН.
620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.